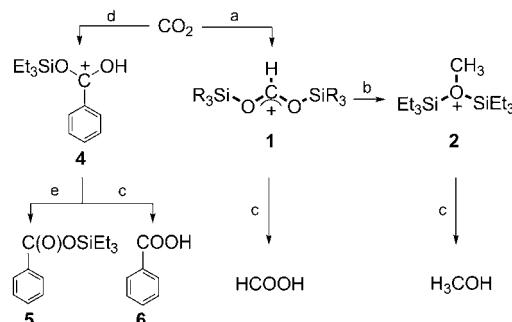


# Silylkationenvermittelte Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu Benzoesäure, Ameisensäure und Methanol\*\*

André Schäfer, Wolfgang Saak, Detlev Haase und Thomas Müller\*

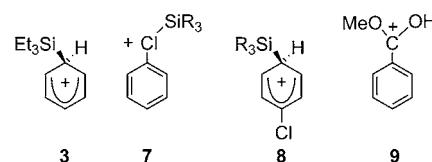
Die Verwendung von CO<sub>2</sub> als erneuerbarer und umweltfreundlicher C<sub>1</sub>-Baustein für die Synthese von Carbonsäuren oder Brennstoffen wie Methanol oder Methan ist aktuell ein Gebiet von hohem Interesse.<sup>[1–4]</sup> Die außerordentlich hohe thermodynamische Stabilität von CO<sub>2</sub> erfordert eine entsprechend effiziente Aktivierung, die mit einer starken thermodynamischen Triebkraft kombiniert werden muss, um eine irreversible Fixierung zu gewährleisten. Während in der Vergangenheit die Übergangsmetallchemie die bestimmende Rolle in der Chemie der CO<sub>2</sub>-Umwandlung gespielt hat,<sup>[5]</sup> sind wir in den letzten Jahren Zeugen einer erstaunlichen Entwicklung im Bereich der organokatalytischen Methoden zur CO<sub>2</sub>-Reduktion geworden.<sup>[6–14]</sup> Beispielsweise wurden N-heterocyclische Carbene für die nukleophile CO<sub>2</sub>-Aktivierung verwendet, welche die anschließende Reduktion des resultierenden Imidazoliumcarboxylates durch Silane zu Methanol ermöglicht.<sup>[9]</sup> Auch wurde über stöchiometrische und katalytische Reduktionen von CO<sub>2</sub> nach Aktivierung durch frustrierte Lewis-Paare (FLPs)<sup>[10]</sup> berichtet. Als Wasserstoffquellen kamen hier Diwasserstoff, Silane oder Ammin-Boran zum Einsatz.<sup>[11–14]</sup> In Anbetracht der hohen Elektrophilie von Silylkationen<sup>[15]</sup> und ihrer Komplexe mit Solvensmolekülen oder Gegenionen, waren wir von der Idee fasziniert, diese extreme Reaktivität für die Aktivierung von CO<sub>2</sub> zu nutzen. Silane wären hierbei die logische Wasserstoffquelle für die Reduktion und würden durch die Bildung von Siloxanen für die gewünschte thermodynamische Triebkraft sorgen.

Hier berichten wir über eine metallfreie CO<sub>2</sub>-Reduktion durch Trialkylsilane R<sub>3</sub>SiH (R = Et, iPr) unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen des Tritylborats [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Die Reduktion verläuft unter Normalbedingungen schnell, in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel werden aber unterschiedliche Produkte gebildet. In Chlorbenzol (PhCl) bestimmt der Substituent R am Silan, ob disilylierte Ameisensäure (**1**) oder das Disilylmethyloxonium-ion (**2**) gebildet wird. Eine einfache Hydrolyse dieser Ver-



**Schema 1.** Reduktion von CO<sub>2</sub> durch [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/R<sub>3</sub>SiH in verschiedenen Lösungsmitteln. (Das B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion ist weggelassen, **1a**: R = Et, **1b**: R = iPr.) Bedingungen: a) 0.1013 MPa CO<sub>2</sub>, 1 Äquiv. Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, 2 Äquiv. R<sub>3</sub>SiH, PhCl, Raumtemperatur; b) 2 Äquiv. Et<sub>3</sub>SiH, Raumtemperatur; c) H<sub>2</sub>O; d) 0.1013 MPa CO<sub>2</sub>, 1 Äquiv. Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, 1 Äquiv. Et<sub>3</sub>SiH, PhH, Raumtemperatur; e) sym-Collidin, PhH, Raumtemperatur.

bindungen ergibt Ameisensäure bzw. Methanol (Schema 1). In Benzol (PhH) ermöglicht die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit dem zuvor gebildeten Silylbenzeniumsalz [Et<sub>3</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**3[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]**) eine weitere Funktionalisierung von CO<sub>2</sub>.<sup>[8b]</sup> In diesem Fall wird das Benzylkation **4** gebildet, das sich leicht durch Hydrolyse in Benzoesäure (PhCO<sub>2</sub>H, **6**) oder durch vorsichtige Deprotonierung in den Silylester **5** (Schema 1) überführen lässt.



Die Reaktion von Triethylsilan mit einem Äquivalent des Tritylborates [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in Benzol ergibt das Benzeniumion **3**, das durch seine charakteristische <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanz bei  $\delta^{(29)}(\text{Si}) = 97.4$  ppm<sup>[16]</sup> (Tabelle 1) identifiziert wurde. Die stark entschirmten <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen bei  $\delta^{(29)}(\text{Si}) = 99.9$  ppm (R = Et, **7a**) und  $\delta^{(29)}(\text{Si}) = 103.3$  ppm (R = iPr, **7b**; Tabelle 1) zeigen auch bei Verwendung von PhCl als Lösungsmittel die Bildung kationischer Komplexe [R<sub>3</sub>Si-(PhCl)]<sup>+</sup> (**7**) an. Im Hinblick auf die Ergebnisse unserer quantenmechanischen Untersuchungen, weisen wir diesen Komplexen eine Chloroniumionenstruktur **7**, anstelle einer Chlorareniumionen-artigen Struktur **8** zu.

Wurde Chloroniumion **7b** mit einem zweiten Äquivalent des Triisopropylsilans in PhCl mit CO<sub>2</sub> bei Normalbedingungen umgesetzt, so konnte die disilylierte Ameisensäure **1b**

[\*] Dipl.-Chem. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak, D. Haase, Prof. Dr. T. Müller

Institut für Reine und Angewandte Chemie  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26111 Oldenburg (Deutschland)  
E-Mail: thomas.mueller@uni-oldenburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (Mu-1440/7-1) unterstützt. Dem Center for Scientific Computing an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg wird für Rechenzeit gedankt. Ebenso danken wir Prof. Dr. H. Ottosson, Universität Uppsala, für anregende Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107958> zu finden.

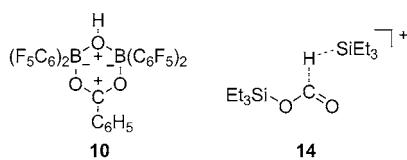
Tabelle 1: NMR-Parameter der Kationen 1–4 und 7 (bei 305 K).<sup>[a]</sup>

Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{13}\text{C})$ <sup>[b]</sup>	$\delta(^1\text{H})$ <sup>[c]</sup>	$^1J(\text{CH})$
7a ( $R = \text{Et}$ ) <sup>[d]</sup>	99.9	—	—	—
7b ( $R = i\text{Pr}$ ) <sup>[d]</sup>	103.3	—	—	—
3 <sup>[e]</sup>	97.4	—	—	—
1a ( $R = \text{Et}$ ) <sup>[d,f]</sup>	55.7	172.8	7.03	234
1b ( $R = i\text{Pr}$ ) <sup>[d]</sup>	50.2	172.5	7.43	231
2 <sup>[d,f]</sup>	64.4	60.9	3.09	154
4 <sup>[e]</sup>	49.4	178.0	—	—

[a]  $\delta$ -Werte in ppm,  $^1J$ -Werte in Hz. [b] Signal des ursprünglichen  $\text{CO}_2$ -Atoms. [c] Signale der H-Atome, die an das ursprüngliche  $\text{CO}_2$ -C-Atom gebunden sind. [d] In  $[\text{D}_5]\text{Chlorbenzol}$ . [e] In  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ . [f] 1a und 2a wurden in derselben Probe detektiert.

als einziges Produkt durch NMR-Spektroskopie detektiert werden. Auch bei weiterer Zugabe von Triisopropylsilan erfolgte keine weitere Reduktion des Kations 1b. Die einfache Hydrolyse der Reaktionsmischung mit  $\text{D}_2\text{O}$  ergab deuterierte Ameisensäure ( $\text{HCOOD}$ ) in 89–95 % Ausbeute<sup>[17]</sup> [ $\delta(^1\text{H}) = 8.19$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 167.4$  ppm;  $^1J(\text{CH}) = 220$  Hz] sowie Hexaisopropyldisiloxan (Hauptprodukt) und Triisopropylsilanol (Nebenprodukt). Durch Einsatz des weniger sperrigen Triethylsilans in der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  wurde eine Mischung der Kationen 1a und 2 erhalten. Bei der Hydrolyse dieser Mischung wurde Ameisensäure und Methanol [ $\delta(^1\text{H}) = 3.11$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 49.0$  ppm;  $^1J(\text{CH}) = 143$  Hz] sowie Hexaethylidisiloxan gebildet. Bei Einsatz eines größeren Überschusses (>4 Äquiv.) an Triethylsilan bei Raumtemperatur, ergab die nachfolgende Hydrolyse ausschließlich Methanol (87–98 % Ausbeute)<sup>[17]</sup> und Hexaethylidisiloxan.

Die Kationen 1 und 2 wurden durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ - sowie zweidimensionale  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert. Charakteristisch für die Disiloxycarbeniumionen 1 sind Dubletts in den protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei relativ tiefem Feld [ $\delta(^{13}\text{C}) = 172.8$ , 172.5 ppm;  $^1J(\text{CH}) = 234$ , 231 Hz] und die hiermit korrelierenden Signale für die Methinprotonen bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.03$  und 7.43 ppm. Diese Werte korrespondieren gut mit bekannten Werten für Dimethoxycarbeniumtetrafluoroborat ( $[(\text{MeO})_2\text{CH}][\text{BF}_4^-]$ :  $\delta(^{13}\text{C}) = 181.4$  ppm,  $\delta(^1\text{H}) = 8.9$  ppm).<sup>[18]</sup> Die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -NMR-Signale der Kationen 1, 2 [ $\delta(^{29}\text{Si}) = 50.2$ –64.4 ppm] befinden sich in der typischen Region für silylierte Oxoniumionen [z.B.  $\delta(^{29}\text{Si}) = 46.7$  ( $t\text{Bu}_3\text{SiOH}_2^+$ ), 59.0 ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{OEt}^+$ ), 66.9 ppm ( $\text{Me}_3\text{SiOEt}_2^+$ )].<sup>[19,20]</sup>



Die Reaktion des Triethylsilylbenzeniumborats 3[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] mit  $\text{CO}_2$  in Benzol bei Raumtemperatur ergab das perfluorierte Tetraphenylborat des protonierten Benzoësäureesters 4 (Schema 1). Der NMR-spektroskopischen Auswertung zufolge war die Ausbeute nahezu quantitativ. Die

Reaktion war selbst bei Raumtemperatur und unter  $\text{CO}_2$ -Normaldruck innerhalb von Minuten vollständig abgelaufen. Die Reaktion verlief dagegen langsam, wenn sie in einem Young-NMR-Rohr ohne Rühren durchgeführt wurde, und konnte so durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie über Stunden hinweg verfolgt werden (Abbildung 1a). Der protonierte Silylester 4 wurde durch seine charakteristischen chemischen

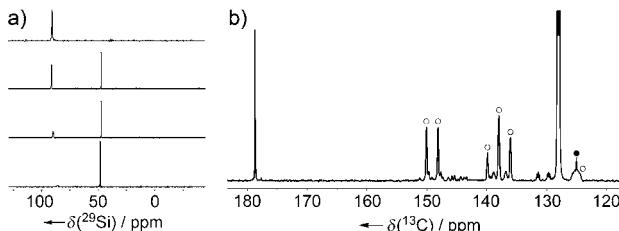
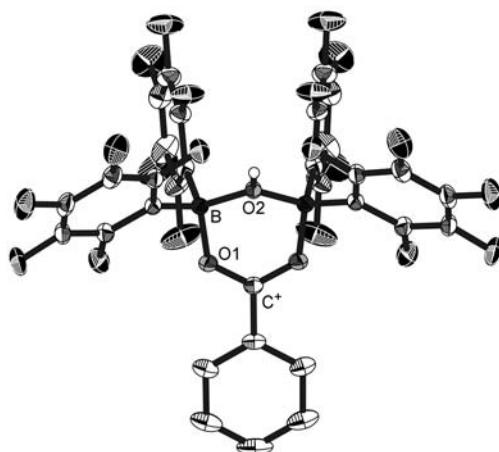


Abbildung 1. a)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von 3[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 305 K unter Argonatmosphäre (oben) und von einer Mischung von 3[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] und 4[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] in der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  nach 4, 24, 36 h (untere Spektren). b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $^{13}\text{C}_1$ -4 erhalten durch Reaktion von 3 mit  $^{13}\text{CO}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (●  $^{13}\text{CO}_2$ , ○  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anion).

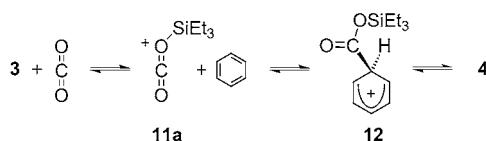
Verschiebungen identifiziert (Tabelle 1). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung  $\delta(^{29}\text{Si}) = 49.4$  ppm ist hierbei von besonderem diagnostischem Wert, da sie im Vergleich zum neutralen Silylester 5 um  $\Delta\delta(^{29}\text{Si}) = 23.0$  ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Für das benzylische Kohlenstoffatom resultiert ein Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 178.0$  ppm, ähnlich der chemischen Verschiebung für den protonierten Benzoësäuremethylester 9 in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  [ $\delta(^{13}\text{C}) = 181.9$  ppm für  $\text{C}^+$  in 9].<sup>[20]</sup> Wurde  $^{13}\text{C}$ -markiertes  $\text{CO}_2$  mit 3[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] umgesetzt, befand sich das  $^{13}\text{C}$ -Atom ausschließlich in der benzylischen Position. Dies wird durch die starke Intensitätszunahme des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 178.0$  ppm belegt (Abbildung 1b). Ein weiterer Hinweis auf die Bildung des Kations 4 in der Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Silylareniumion 3 ergibt sich aus der unabhängigen Synthese des Kations durch Protonierung des Silyesters 5 und durch Silylierung von Benzoësäure (6).<sup>[22]</sup> Zudem gestattet die Deprotonierung von 4 mit Collidin die Isolierung des Silyesters 5, wenn auch nur in geringen Ausbeuten von 11 %. Alternativ kann nach der Hydrolyse von 4 Benzoësäure (6) in 51 % Ausbeute isoliert werden.

Das Carbokation 4 ist bei Raumtemperatur nur begrenzt stabil und zersetzt sich langsam selbst bei Temperaturen um 5 °C. Diese Instabilität ist teilweise verantwortlich für die geringen Ausbeuten an isolierter Benzoësäure 6 und isoliertem Silylester 5 und erschwert zudem alle Versuche seiner Kristallisation. So wurde beispielsweise der Heterocyclus 10 aus einer  $\text{C}_6\text{F}_6$ -Lösung von 4[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] in geringen Ausbeuten (17 %) isoliert. Die Verbindung 10 wurde durch Abbau des Anions gebildet. In ihrer Molekülstruktur ist jedoch die ursprüngliche  $\text{CO}_2$ -Einheit erhalten, was einen bildhaften Beleg für die  $\text{CO}_2$ -Fixierung liefert (Abbildung 2).<sup>[22]</sup>

Ein Vorschlag für den Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Fixierung durch Silylareniumionen, dargestellt in Schema 2 für 3, geht von einem vorgeschobenen Gleichgewicht zwischen Benzieniumion 3 und dem Silyl- $\text{CO}_2$ -Komplex 11a aus. Die Aktivierung durch die Lewis-Säure  $\text{Et}_3\text{Si}^+$  im Komplex 11a hat

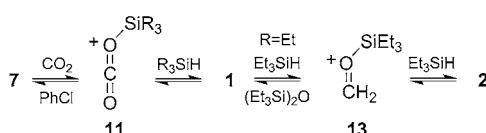


**Abbildung 2.** Ellipsoiddarstellung der Molekülstruktur des Heterocyclus **10** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, nur das an O<sub>2</sub> gebundene H-Atom ist gezeigt). Relevante Bindungslängen [pm]: C<sup>+</sup>-C<sup>ipso</sup> 146.12(25), C<sup>+</sup>-O1 127.63(12), B-O1 150.42(17), B-O2 152.13(14).



**Schema 2.** Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von Kation **4** aus CO<sub>2</sub>.

eine Steigerung der Elektrophilie des zentralen Kohlenstoffatoms zur Folge. So kann es im nachfolgenden Schritt eine elektrophile Addition an Benzol unter Bildung des Wheland-Intermediats **12** eingehen. Abschließend wird durch eine Deprotonierungs-Protonierungs-Sequenz der protonierte Silylester **4** gebildet (Schema 2). Silyl-CO<sub>2</sub>-Komplexe **11** sind auch entscheidend für die CO<sub>2</sub>-Reduktion in Chlorbenzol (Schema 3). In diesem Fall ist die elektrophile Aktivierung von CO<sub>2</sub> jedoch nicht ausreichend für eine Addition an das

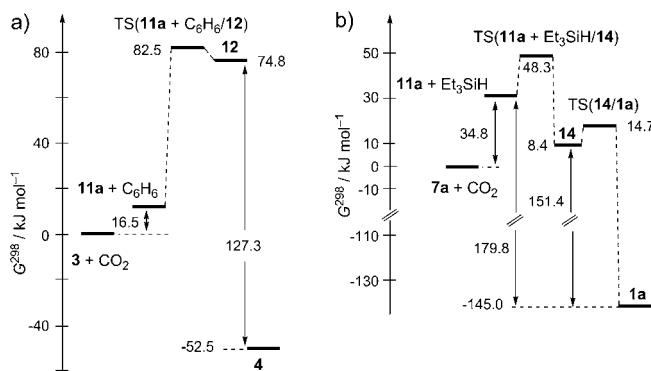


**Schema 3.** Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von Kationen **1** und **2** aus CO<sub>2</sub> (**a**: R = Et, **b**: iPr).

relativ elektronenarme Chlorbenzol. Es ermöglicht jedoch die Reduktion von CO<sub>2</sub> durch zusätzliches Silan unter Bildung der disilylierten Ameisensäure **1**. Dieser Schritt zeigt deutliche Parallelen zu bekannten Hydrosilylierungen von Carbonylverbindungen.<sup>[23–25]</sup> Bei Verwendung von iPr<sub>3</sub>SiH in dieser Reaktion konnte keine weitere Reaktion des Kations **1** beobachtet werden. Dagegen findet bei Anwendung eines Überschusses des weniger Raum beanspruchenden Et<sub>3</sub>SiH eine weitere Hydrosilylierung der partiellen CO-Doppelbindung im Kation **1** statt, und der silylierte Formaldehyd **13** wird gebildet. Zudem erscheint es plausibel anzunehmen, dass das

stark aktivierte Kation **13** ein weiteres Äquivalent von Triethylsilan addiert und sich so das letzte Ende beobachtete Oxoniumion **2** bildet.

Die Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen auf dem Hybrid-B3LYP/6-311 + G(d,p)-Niveau stützen diese mechanistischen Vorschläge.<sup>[22,26]</sup> Im Detail zeigen sie, dass die Reaktion des Silylarenumions **3** mit CO<sub>2</sub> unter Bildung des Benzylkations **4** mit  $\Delta G^{298} = -52.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  exergonisch ist (Abbildung 3a). Obwohl die Bildung von silyliertem CO<sub>2</sub> (**11**) ausgehend von Silylarenumion **3** thermodynamisch un-



**Abbildung 3.** Berechnete Reaktionskoordinaten für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Silylarenumion **3** (a) und Chloroniumion **7a** (b). Die Beschriftung der Reaktionskoordinate für (b) ist für eine klarere Darstellung unvollständig gehalten. Die Reaktionskoordinate ist berechnet für [C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>ClO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> ausgehend von **7a** + CO<sub>2</sub> + Et<sub>3</sub>SiH und endet bei **1a** + PhCl. (auf B3LYP/6-311 + G(d,p)-Niveau). Freie Enthalpien bei 298 K ( $G^{298}$ ) sind relativ zu den Ausgangsverbindungen gegeben.

günstig ist ( $\Delta G^{298} = 16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ist die Barriere für den nukleophilen Angriff unter Bildung des Areniumions **12** klein genug um bei Raumtemperatur in annehmbarer Geschwindigkeit abzulaufen. Die hohe Exothermie der abschließenden, formalen 1,3-H-Verschiebung unter Bildung des Benzylkations **4** lässt schließlich die gesamte Reaktionssequenz quasi irreversibel verlaufen (Abbildung 3a).

Für die Reaktion in Chlorbenzol zeigen die Rechnungen ein ähnliches Reaktionsprofil. Während die Ergebnisse der Rechnungen dem Chloroniumion **7a** eine um 24.1 kJ mol<sup>-1</sup> höhere Stabilität als dem isomeren Areniumion **8a** einräumen, ist die Silylierung von CO<sub>2</sub> unter Bildung des Komplexes **11a** sogar noch ungünstiger als im Fall der Reaktion des Areniumions **3** mit CO<sub>2</sub> (Abbildung 3b). Die Barriere für den nukleophilen Angriff durch das zweite Et<sub>3</sub>SiH-Moleköl ist jedoch signifikant geringer, und auf der  $G^{298}$ -Oberfläche wird die disilylierte Ameisensäure **1a** in praktisch einem extrem exergonischen Schritt gebildet ( $\Delta G^{298} = -179.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ein energetisch hochliegendes, über ein Wasserstoffatom verbrücktes Intermediat **14** konnte für diesen Schritt lokalisiert werden. Da es vom Produkt **1a** jedoch nur durch eine kleine Aktivierungsbarriere von 6.3 kJ mol<sup>-1</sup> getrennt wird, kann dieses Intermediat unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht beobachtet werden. Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass der folgende Schritt (Schema 3) zur Bildung des silylierten Formaldehyds **13** schwach endo-

nisch ist, dies wird aber überkompensiert durch die darauf folgende, thermodynamisch extrem begünstigte Bildung des Oxoniumions **2** ( $\Delta G^{298}(13) = +8.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta G^{298}(2) = -131.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Bildung von Verbindungen **13** bzw. **2** ausgehend von Kation **1a** gemäß Schema 3).

Eingegangen am 11. November 2011,  
veränderte Fassung am 22. Dezember 2011  
Online veröffentlicht am 6. Februar 2012

**Stichwörter:** CO<sub>2</sub>-Reduktion · Dichtefunktionalrechnungen · Lewis-Säuren · NMR-Spektroskopie · Silylkationen

- [1] E. A. Quadrelli, G. Centi, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1179–1181.  
[2] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992.  
[3] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.  
[4] T. J. Marks, et al., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996.  
[5] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537.  
[6] L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914–915.  
[7] V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu, R. S. Menon, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2653–2655.  
[8] a) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258–4261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194–4197;  
b) C. D. N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikine, T. Cantat, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 191–194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190.  
[9] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372–3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325.  
[10] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.  
[11] 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.  
[12] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023–10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843.  
[13] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.  
[14] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.  
[15] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184; b) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–215.  
[16] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.  
[17] Die Ausbeuten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch relativ zum eingesetzten [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ermittelt. Hierbei diente Dioxan als interner Standard. Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details.  
[18] U. Pindur, C. Flo, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 2307.  
[19] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2519.  
[20] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697.  
[21] G. A. Olah, P. W. Westerman, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3419–3427.  
[22] Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details.  
[23] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555.  
[24] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098.  
[25] K. Müther, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 334–336.  
[26] Alle Rechnungen wurden mit den Programm paketen Gaussian03 (Rev. C.02) und Gaussian09 (Rev. B.01) durchgeführt. Rechnungen mit dem MPW1K- und dem M05-2X-Funktional ergaben ähnliche Ergebnisse.