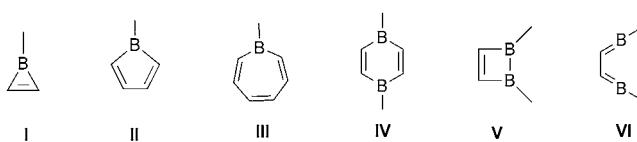


# Borylentransfer mit einem Eisenbis(borylen)komplex: Synthese von 1,4-Diboracyclohexadien- und 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplexen\*\*

Holger Braunschweig,\* Qing Ye, Krzysztof Radacki und Alexander Damme

Professor Thomas P. Fehlner zum 75. Geburtstag gewidmet

Borheterocyclen mit einem einzigen Boratom, wie Borirene (**I**),<sup>[1]</sup> Borole (**II**)<sup>[1c,2]</sup> oder Borepine (**III**)<sup>[3]</sup> (Abbildung 1), haben im Zusammenhang mit Hückel-Aromatizität/Anti-



**Abbildung 1.** Ungesättigte Borheterocyclen mit einem oder zwei Boratomen. **VI** ist ein Konstitutionsisomer von **V**.

aromatizität und ihrem Potenzial als Bausteine für  $\pi$ -konjugierte oligomere oder polymere Systeme mit bemerkenswerten linearen, nichtlinearen und elektro-optischen Eigenschaften großes Interesse geweckt.<sup>[4]</sup> Kürzlich haben wir uns Diboraheterocylen mit mehr als einem elektronendefizienten Zentrum, also 1,4-Diboracyclohexadien (**IV**), dem bislang unbekannten 1,2-Diborabuten (**V**) und seinem konstitutionsisomeren 1,4-Dibora-1,3-butadien (**VI**) (Abbildung 1), zugewandt. Ähnlich wie für andere Borheterocylen sind auch für **IV** nur wenige, meist aufwändige Synthesemethoden bekannt. Die von Timms 1968<sup>[5]</sup> sowie van der Kerk et al. 1980<sup>[6]</sup> beschriebenen Methoden beruhen auf der Erzeugung der transienten Borylene  $\cdot$ BF durch Reaktion von  $\text{BF}_3$  mit elementarem Bor bei 1800–2000 °C<sup>[7]</sup> oder der Erzeugung von  $\cdot$ BMe durch Reduktion von  $\text{Br}_2\text{BMe}$  mit  $\text{KC}_8$ . Die nachfolgende Abfangreaktion des Borylens mit Alkinen lieferte unselektiv die 1,4-Diboracyclohexadiene **IV**. 1978 berichteten Herberich und Hessner über einen Zinn-Bor-Austausch zwischen 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distanna-2,5-cyclohexadien und Organobordihalogeniden, der das erwartete Produkt in zufrieden stellender Ausbeute lieferte.<sup>[8]</sup> Diese Synthese ist jedoch durch die Auswahl des Bor-gebundenen Substituenten

d. h. das große Ferrocenylfragment, stark eingeschränkt, da 1,4-Diboracyclohexadiene mit entsprechend kleinen Substituenten wie Methyl oder Wasserstoff leicht Umlagerungen unter Bildung thermodynamisch bevorzugter Carbaborane eingehen.<sup>[9]</sup> Labile Diboraheterocylen dieses Typs können jedoch durch eine  $\eta^4$ -Koordination an ein Übergangsmetallzentrum stabilisiert werden.<sup>[10]</sup> Im Unterschied dazu sind anellierte Analoga von **IV** wie *B,B*-Dimethylderivate der 1,4-Diboranaphthaline<sup>[18]</sup> oder 9,10-Diboraanthracene<sup>[19]</sup> thermisch stabil, da deren Elektronendefizit effektiv durch die anellierten aromatischen Ringe verringert wird. 2009 berichteten Wagner et al. über die Bedeutung von 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracen und seine Anwendung als Baustein für lumineszierende Polymere.<sup>[20]</sup>

Kürzlich stellten wir den in hohen Ausbeuten erhaltenen, neutralen Arylborylenkomplex  $[(\text{OC})_3(\text{Me}_3\text{P})\text{-Fe}=\text{BDur}]$  (Dur = 2,3,4,6-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H) vor,<sup>[11]</sup> der unter Phosphin-Borylen-Austausch in Gegenwart von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  den Eisenbis(borylen)komplex  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{BDur})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**1**) lieferte.<sup>[12]</sup> Bemerkenswerterweise zeigen die Borylenliganden in **1** eine Neigung zur Borylenkupplung, die in einem kleinen B-B-Abstand zum Ausdruck kommt.<sup>[12]</sup> In unseren früheren Arbeiten haben wir bemerkt, dass Borylenkomplexe, die Borylentransferreaktionen eingehen, ausschließlich CO-Liganden in *trans*-Position aufweisen, während Halbsandwichkomplexe ohne labilisierende *trans*-Liganden keine Borylene übertragen, sondern Metathesereaktionen bevorzugen.<sup>[13]</sup> Auch der Halbsandwich-Bis(borylen)komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Ir}[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ <sup>[13d]</sup> zeigte keine Tendenz zum Borylentransfer. Wir nahmen daher an, dass der neue Bis(borylen)komplex **1**, der drei CO-Liganden aufweist, ein besonders guter Kandidat für den Borylentransfer ist und unter Umständen sogar beide Borylene übertragen kann. Wir haben **1** eingesetzt, um die Frage zu beantworten, ob die Dibora- $\pi$ -systeme **IV–VI** durch Zugabe von Alkinen somit zugänglich gemacht werden können.

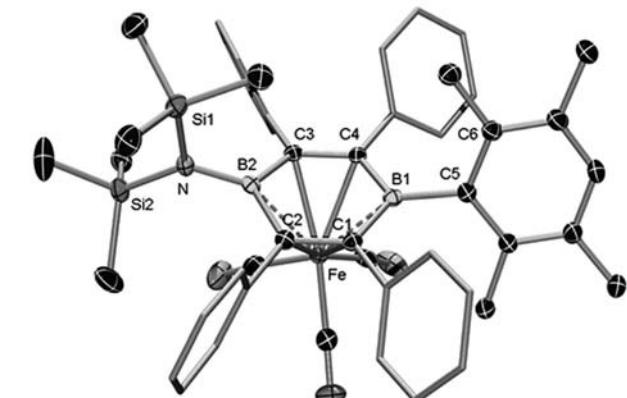
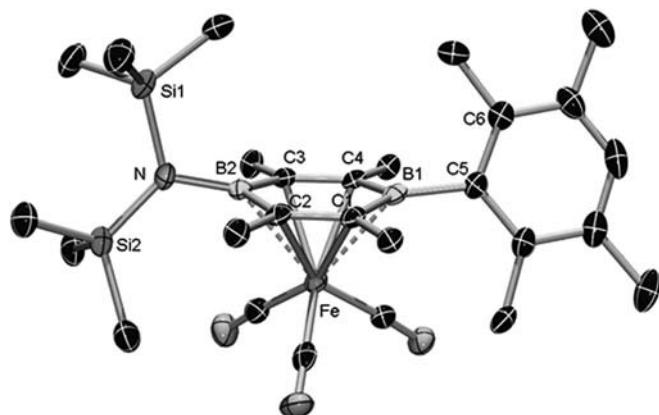
Dazu wurde eine dunkelrote Hexanolösung von **1** in Gegenwart von zwei Äquivalenten 2-Butin (**2**) bei Raumtemperatur bestrahlt. Reaktionskontrolle über <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie zeigte den kontinuierlichen Verbrauch von **1** sowie die Bildung einer neuen Bor-haltigen Verbindung mit zwei deutlich hochfeldverschobenen Signalen bei  $\delta_{\text{B}} = 28$  und 26 ppm an. Nach 24 h war die Reaktion vollständig abgeschlossen, wobei ein gewisser Anteil des zweikernigen Komplexes  $[(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-BDur})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ <sup>[12]</sup> in Form eines schwarzen Feststoffes als Nebenprodukt gebildet wurde. Nach Aufarbeitung wurde das neue Bor-haltige Produkt in 12% Ausbeute in Form gelber Kristalle erhalten. Das <sup>1</sup>H-

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. Q. Ye, Dr. K. Radacki, Dipl.-Chem. A. Damme  
Institut für Anorganische Chemie,  
Bayerische 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 für finanzielle Unterstützung durch den European Research Council (Advanced Investigator Grant für H.B.).  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202764> zu finden.

NMR-Spektrum zeigt vier Singulets ( $\delta_H = 2.70, 2.28, 2.23$  und  $2.10\text{ ppm}$ ) für die Methylgruppen des Durylsubstituenten und zwei weitere Singulets ( $\delta_H = 0.55$  und  $0.19\text{ ppm}$ ) für die Aminogruppe, was auf eine erheblich gehinderte Rotation um die exocyclischen B-N- und B-C-Bindungen hinweist. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der exocyclischen Substituenten (Abbildung 2, oben) zurückzuführen. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta_C = 212.04\text{ ppm}$  ist ein Hinweis auf die Gegenwart von Carbonylliganden und somit auf die Komplexierung des entstandenen 1,4-Diboracyclohexadiens mit einem Eisen(tricarbonyl)fragment. Die Äquivalenz der drei CO-Signale spricht für eine Rotation des Heterocyclus auf dem Metallzentrum.

Komplex **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen pro asymmetrische Einheit, die beide sehr ähnliche Strukturparameter aufweisen.



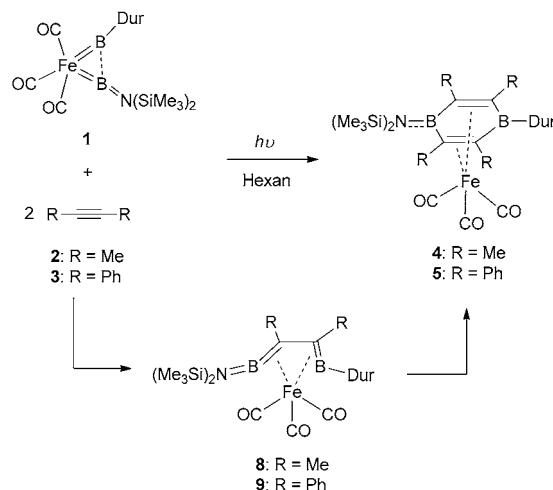
**Abbildung 2.** Molekülstrukturen von **4** (oben) und **5** (unten) im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, das zweite unabhängige Molekül von **4** in der asymmetrischen Einheit sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen von **5** wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für **4**: C1–C2 1.424(5), C2–B2 1.537(6), B2–C3 1.550(6), C3–C4 1.420(5), C4–B1 1.550(6), B1–C1 1.537(6), B2–N 1.491(5), B1–C5 1.600(6), Fe–B1 2.311(5), Fe–B2 2.334(4), Fe–C1 2.246(4), Fe–C2 2.262(4), Fe–C3 2.207(4), Fe–C4 2.208(4); Si1–N–B2–C2 97.1(4), C6–C5–B1–C4 62.1(5). Für **5**: C1–C2 1.429(2), C2–B2 1.561(2), B2–C3 1.569(3), C3–C4 1.425(2), C4–B1 1.552(2), B1–C1 1.537(3), B2–N 1.481(2), B1–C5 1.598(2), Fe–B1 2.3629(19), Fe–B2 2.4113(19), Fe–C1 2.2760(17), Fe–C2 2.2001(17), Fe–C3 2.2169(16), Fe–C4 2.2752(16); Si2–N–B2–C2 98.23(18), C1–B1–C5–C6 65.7(2).

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Abbildung 2 (oben) wiedergegeben. Die Geometrie des Diboracyclohexadienrings entspricht früheren Strukturen dieses Typs:<sup>[10]</sup>

- 1) vergleichbare endocyclische B-C- und C-C-Abstände;
- 2) wie der Vergleich der größeren Fe-B-Abstände (gemittelt  $2.32\text{ \AA}$ ) mit den Fe-C $n$ -Abständen ( $n=1\text{--}4$ ; gemittelt  $2.23\text{ \AA}$ ) zeigt, ist der Ring hier in Bezug auf die C1–C2- und C3–C4-Einheiten leicht vom Eisen weggeneigt;
- 3) eine merkliche Aufweitung der exocyclischen B2–N-( $1.491(5)\text{ \AA}$ ) und B1–C5-Abstände ( $1.600(6)\text{ \AA}$ ) gegenüber denen ( $1.38\text{ \AA}$ ) zwischen dreifach koordiniertem Bor und Stickstoff in  $[(\text{OC})_4\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Pd}(\text{PCy}_3)]^{[14]}$  sowie dem ( $1.55\text{ \AA}$ ) zwischen dreifach koordiniertem Bor und  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff in  $[(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BDur})\text{Pt}(\text{PCy}_3)]^{[11]}$ .

Die nahezu orthogonale Ausrichtung der Duryl- und Bis(trimethylsilyl)aminogruppen in Bezug auf den zentralen sechsgliedrigen Ring bestätigt eine sterische Überlastung im Bereich der B2–N- und B1–C5-Bindungen. Im Hinblick auf diese Strukturparameter kann der Diboracyclohexadienring als Vier-Elektronen-Donor mit ausgeprägter olefinischer  $\eta^2$ -Koordination und vergleichsweise schwacher Wechselwirkung zwischen dem freien p-Orbital am Bor- und einem gefüllten d-Orbital am Eisenzentrum angesehen werden, wobei letztere aber dennoch die merkliche Aufweitung der exocyclischen B2–N- und B1–C5-Bindungen erklären könnte.

Nachfolgend untersuchten wir den Einfluss der Stöchiometrie auf diese Reaktion und bestrahlten hierfür den Bis(borylen)komplex **1** in Gegenwart einer äquimolaren Menge des Borylenakzeptors **2**. Über Reaktionskontrolle durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie hofften wir Anzeichen für die Bildung des Komplexes **8** (Schema 1) zu finden, konnten jedoch nur die für **4** typischen Signale bei  $\delta_B = 28$  und  $26\text{ ppm}$  beobachten. Um die generelle Anwendbarkeit dieser Synthese zu überprüfen, wurde der Komplex **1** mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen (**3**) unter identischen Bedingungen umgesetzt (Schema 1). Eine vollständige Umsetzung von **1** zum

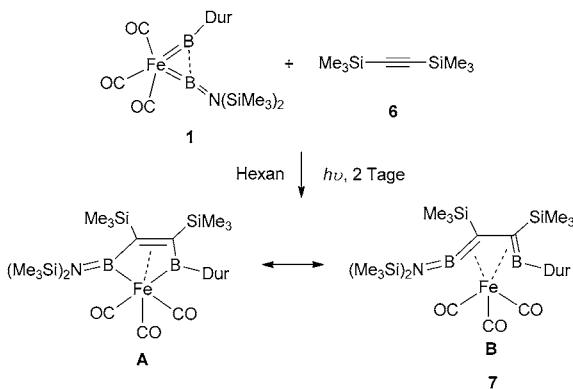


**Schema 1.** Reaktion von **1** mit 2-Butin (**2**) und Diphenylacetylen (**3**).

erwarteten Produkt **5**, das zwei neue Signale bei  $\delta_B = 35$  und 26 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufweist, erforderte jedoch drei Tage. Allerdings konnte ein Intermediat mit zwei Signalen bei  $\delta_B = 80$  und 61 ppm beobachtet werden, die vergleichbar zu denen des Komplexes **7** ( $\delta_B = 93$  und 60 ppm, siehe unten) sind und auf die Bildung einer Verbindung **9** sowie den in Schema 1 angedeuteten Reaktionsverlauf hinweisen. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf mit den Substraten **2** und **3** kann über die sterischen Gegebenheiten erklärt werden: Im ersten Fall scheint die Addition des ersten Äquivalents Alkin geschwindigkeitsbestimmend zu sein, was erklären würde, warum kein Intermediat zu beobachten ist. Im zweiten Fall könnten die Phenylgruppen die Addition der zweiten  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gegenüber der des ersten Alkinäquivalents deutlich verlangsamen und so die Beobachtung des Intermediats **9** ermöglichen.

Nach Aufarbeitung wurde **5** in Form orangefarbener Kristalle in Ausbeuten von 34% isoliert. Multikern-NMR-Spektren von **5** zeigten alle Signale im erwarteten Bereich. Analog wie bei **4** ergab sich die Gegenwart der Bor-gebundenen Substituenten, d.h. der Duryl- und Bis(trimethylsilyl)aminogruppe, aus der Beobachtung von vier ( $\delta_H = 2.42$ , 2.29, 1.98 und 1.97 ppm) bzw. zwei ( $\delta_H = 0.30$  und 0.03 ppm) Singulets, was auf eine deutliche Rotationsbarriere in Bezug auf die B2-N- und B1-C5-Bindungen hindeutet. Dies wird durch den sterischen Anspruch der exocyclischen Gruppen bedingt, die demzufolge eine propellerartige Anordnung (Abbildung 2, unten) annehmen. Komplex **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Geometrie von **5** im Kristall, besonders die des zentralen sechsgliedrigen Rings, ähnelt stark der von **4** und spricht somit für einen gleichartigen Koordinationsmodus des 1,4-Diboracyclohexadienliganden.

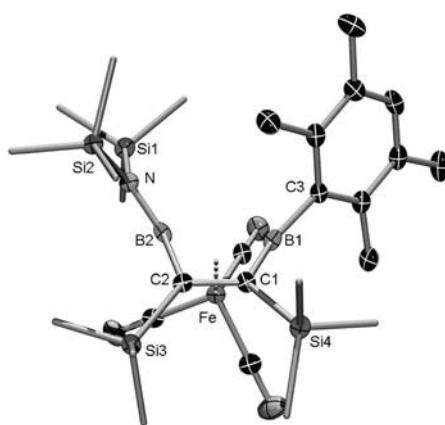
Nach der Synthese von 1,4-Diboracyclohexadienkomplexen durch photochemisch induzierten Borylentransfer von **1** und vor dem Hintergrund der in Schema 1 dargestellten Informationen zum Verlauf der Reaktion beschlossen wir, den sterischen Einfluss der Alkinsubstituenten weiter zu untersuchen. Im Hinblick auf die in Abbildung 2 gezeigte sterische Überfrachtung durch die exocyclischen Substituenten könnte der Austausch der Phenylgruppen gegen größere Einheiten wie Trimethylsilylliganden die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Alkin völlig unterbinden und so die Isolierung des oben genannten Intermediats, eines neuartigen Diborabutens **V** oder 1,4-Dibora-1,3-butadiens **VI** ermöglichen. Dazu wurde **1** mit äquimolaren Mengen Bis(trimethylsilyl)acetylen (**6**) unter identischen Reaktionsbedingungen umgesetzt, in der Hoffnung, die beiden Boryleneinheiten von **1** selektiv auf eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zu übertragen. Die Reaktion wurde  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, was zur Beobachtung zweier neuer Signale bei  $\delta_B = 93$  und 60 ppm führte. Diese Werte, die sich deutlich von denen der 1,4-Diboracyclohexadienkomplexe **4** und **5** unterscheiden, sind gut mit der vorgeschlagenen Struktur (Schema 2) vereinbar. Die photochemische Reaktion war nach zwei Tagen beendet, und bemerkenswerterweise gaben Multikern-NMR-Spektren keine Hinweise auf die Bildung von 1,4-Diboracyclohexadienkomplexen. Nach Filtration und Aufbewahrung der Reaktionslösung bei  $-30^\circ\text{C}$  konnte **7** in Form gelber



**Schema 2.** Reaktion von **1** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**6**).

Kristalle in 20% Ausbeute isoliert werden. Die Konstitution von **7** in Lösung sowie im Kristall konnte durch Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie belegt werden. Eine gehinderte Rotation um die B2-N- und B1-C3-Bindungen konnte wiederum durch die Gegenwart von sechs Singulets im erwarteten Bereich für die Methylgruppen der Duryl- und Bis(trimethylsilyl)aminoeinheiten belegt werden. Schließlich wurde der isolierte Komplex **7** in Gegenwart von **6** weiter bestrahlt, wobei jedoch erwartungsgemäß keine weitere Reaktion beobachtet wurde.

Komplex **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abbildung 3). Der Fe1-B2-N-Si1-Torsionswinkel  $-2.9(5)^\circ$  sowie der deutlich verringerte B2-N-Abstand (1.385(4) Å) gegenüber dem in **5** (1.481(2) Å) weisen auf eine starke B-N  $\pi$ -Wechselwirkung in **7** hin. Weiterhin sind die Bindungslängen Fe-B1 (2.043(4) Å) und Fe-B2 (2.135(4) Å) vergleichbar zu denen neutraler Halbsandwichborylkomplexe des Eisens (1.96–2.09 Å).<sup>[15]</sup> Die innere C1-C2-Einheit kann als eine  $\eta^2$ -artig, side-on an das Eisenzentrum koordinierte Doppelbindung (1.452(4) Å) beschrieben werden, was die Bindungsaufweitung gegenüber nichtkoordinierten C-C-



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **7**. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Trimethylsilylgruppen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: B1–C1 1.512(5), C1–C2 1.452(4), C2–B2 1.528(5), B2–N 1.385(4), B1–C3 1.557(5), Fe–B1 2.043(4), Fe–B2 2.135(4), Fe–C1 2.118(3), Fe–C2 2.140(3); N–B2–C2 145.7(3), C1–B1–C3 143.6(3), Fe1–B2–N–Si1  $-2.9(5)$ .

Doppelbindungen erklärt. Andererseits ist die C1-C2-Bindung etwas länger als die  $\eta^2$ -koordinierten C-C-Doppelbindungen in **4** und **5** (gemittelt 1.42 Å), aber kürzer als der Abstand zwischen zwei  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen wie in [ClPt-(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(cyclo-[BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C=C)Ph] (1.466(7) Å).<sup>[1g]</sup> Analoge Strukturdaten (d. h. Bindungslängen zwischen denen von Einfach- und  $\eta^2$ -koordinierten Doppelbindungen) wurden für Komplexe von 1,3-Dienen mit dem Ruthenium(tricarbonyl)fragment beobachtet.<sup>[16]</sup> Im Fall der zentralen B1-C1-Bindung in **7** weist insbesondere der gegenüber den Längen der benachbarten B1-C3-Einfachbindung (1.557(5) Å) sowie der endocyclischen B-C-Bindungen in **5** (gemittelt 1.56 Å) deutlich verringerte Abstand von 1.512(5) Å auf einen B-C-Doppelbindungscharakter hin. Somit kann das zentrale BCCB-Gerüst als ein Vier-Elektronen-Donor mit  $\eta^2$ -Koordination der B=C-Einheiten beschrieben werden. Vor dem Hintergrund dieser Befunde scheinen beide mesomeren Formen – **A**, ein Eisen-*cis*-diborylkomplex mit side-on koordinierter Alkenylfunktion, sowie **B**, ein Eisen-1,2-Dibora-1,3-butadienkomplex (Schema 2) – zur Gesamtbindungs situation von **7** beizutragen.

Durch gezielte Veränderung der Größe von Alkinsubstuenten konnten wir durch kontrollierten Borylentransfer einen 1,4-Diboracyclohexadien- sowie einen präzedenzlosen 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplex herstellen. Letzterer erweitert das Spektrum des  $\eta^2$ -Koordinationsmodus von B-C-Einheiten an Übergangsmetalle.<sup>[17,13e]</sup> Studien zur Synthese von Poly-1,4-dibora-1,3-butadiensystemen durch Borylentransfer von **1** auf Diine sind zurzeit in Arbeit.

Eingegangen am 10. April 2012,  
veränderte Fassung am 16. Mai 2012  
Online veröffentlicht am 22. Juni 2012

**Stichwörter:** Bor · Borheterocyclen · Borylenkomplexe · Eisen · Photochemie

- [1] INDO-Rechnungen: a) C. U. Pittman, A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 373–378; Ab initio-Rechnungen: b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594; c) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385; d) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; e) 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; f) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218; g) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, 6979–6981; h) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, G. Frenking, S. De, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62–71.
- [2] a) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. J. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577; b) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; c) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; *Angew.*

*Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; d) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487; e) Übersichtsartikel: H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.

- [3] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437; b) A. J. Ashe III, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1879–1880; c) Y. Sugihara, T. Yagi, I. Murata, A. Imamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1479–1481; d) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1065–1066; e) J. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2932–2936; f) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6224–6227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6108–6111.
- [4] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585; c) F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121; d) M. Elbing, B. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 846–850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838; e) A. Jida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6952–6955; f) Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7805–7816.
- [5] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589.
- [6] S. M. van der Kerk, A. L. M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, C8–C10.
- [7] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [8] G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C36–C40.
- [9] a) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 2675–2680; b) B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1497–1506.
- [10] a) G. E. Herberich, B. Hessner, S. Beswetherik, J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 421–429; b) K.-F. Wörner, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1211–1213; c) P. S. Maddren, A. Modinos, P. L. Timms, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1272–1277.
- [11] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [12] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, DOI: 10.1038/NCHEM.1379.
- [13] Ausgewählte Übersichten zum Borylentransfer: a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; b) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; aktuellere Arbeiten: c) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, K. Radacki, T. Kupfer, J. Wolf, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9634–9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9462–9466; d) S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707–9710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [14] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [15] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [16] S. L. Ingham, S. W. Magennis, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 302–310.
- [17] Übersichtsartikel: D. J. H. Emslie, B. E. Cowie, K. B. Kolpin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1101–1117.
- [18] a) A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278; b) H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 987–991.
- [19] H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2203–2207.
- [20] A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4654–4658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4584–4588.