

Direkte Synthese von funktionalisierten 1,2-Azaborininen**

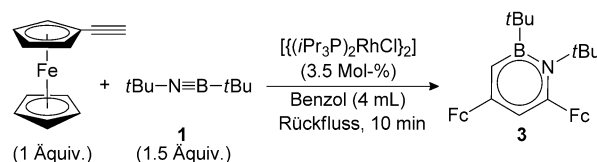
Holger Braunschweig,* K. Geetharani, J. Oscar C. Jimenez-Halla und Marius Schäfer

Abstract: Ein neuer katalytischer Zugang zu funktionalisierten 1,2-Azaborininen konnte durch [2+2]/[2+4]-Cycloadditionen von Di-*tert*-butyliminoboranen und Alkinen in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators eröffnet werden. Die ersten Beispiele für Ferrocen-funktionalisierte Azaborinine konnten so synthetisiert werden. Außerdem kann die Regioselektivität dieser Reaktion über die Bildung eines intermediären Rhodium-1,2-Azaboret-Komplexes kontrolliert werden, was zu einem ersten Azaborininboronsäureester führte. Die Isolierung eines BN-Isosters mit einer NH-Gruppe wurde durch Eliminierung von Isobuten aus einer N(*t*Bu)-Einheit unter thermolytischen Bedingungen erreicht. Quantenchemische Untersuchungen liefern weitere Einblicke in die Bildung von 1,2-Azaborininen und die Eliminierung von Isobuten aus der N(*t*Bu)-Gruppe.

Bor- und Stickstoff-haltige Heteroaromaten finden vor allem aufgrund der Anwesenheit der polaren B-N-Einheit, die zu deutlich unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu den isoelektronischen organischen Gegenstücken führt, zunehmendes Interesse.^[1] Der formale Austausch eines Kohlenstoffpaares im Benzol gegen Bor- und Stickstoffatome führt zu Azaborininen, von denen drei Strukturisomere möglich sind: 1,2-, 1,3-, und 1,4-Azaborinine. Bereits 1958 berichtete Dewar über die Synthese des ersten monocyclischen Azaborinins^[2] und die Chemie sowohl monocyclischer als auch anellierter polycyclischer Azaborininderivate wurde vor allem von Dewar,^[3] White,^[4] Ashe,^[5] Perepichka^[6] und Paetzold weiterentwickelt.^[7] Insbesondere durch Arbeiten von Liu^[8] und anderen^[9,10] wurde das Interesse an dieser Klasse von BN-Heterocyclen in jüngster Zeit erneuert, zum Teil aufgrund ihres Potentials für biomedizinische und materialwissenschaftliche Anwendungen.^[11] Trotz dieser wichtigen Entwicklungen bleibt vor allem die Synthese monocyclischer Azaborinine eine große Herausforderung.^[5a,8b] Die übliche Synthese verläuft über eine Ringschlussmetathese von Bis(allyl)aminoboranen und nachfolgende schrittweise Dehydrierung und liefert 1,2-Azaborinine in bescheidenen Gesamtausbeuten. Angeregt durch die ein-

fache metallvermittelte Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzolen^[12] und die bekannte isoelektronische Beziehung zwischen C≡C- und B≡N-Bindungen,^[13] haben wir begonnen, die Rhodium-vermittelte Cocyclisierung von Alkinen und Iminoboranen zu untersuchen, was bereits selektiv zu den ersten monocyclischen 1,4-Azaborininen unter Spaltung der B≡N-Bindung des Iminoborans führte.^[14] Hier berichten wir über eine entscheidende Weiterentwicklung dieser Methode, die einfachen Zugang zu hochfunktionalisierten 1,2-Azaborininen sowie eines ungewöhnlichen NH-substituierten 1,2-Azaborinins gewährt, welches durch thermisch induzierte Isobuteneliminierung erhalten wird.

In früheren Arbeiten zu BN-Heterocyclen haben wir über die Rhodium-vermittelte Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin über eine Tandem-[2+2]/[2+4]-Cycloaddition des Iminoborans *t*BuB≡N*t*Bu (**1**) mit dem unpolaren Substrat Acetylen berichtet.^[14] Ermutigt durch diese einleitenden Ergebnisse haben wir Ethynylferrocen als ein monosubstituiertes, polares Alkin gewählt, um so zu weiteren aromatischen BN/CC-isosteren Strukturen zu gelangen. Im Unterschied zu früheren Ergebnissen führte die Reaktion von **1** mit Ethynylferrocen in Gegenwart von $[(iPr_3P)_2RhCl]_2$ (**2**) als Katalysator selektiv zu einem anderen Strukturisomer: dem neuen 1,2-Di-*tert*-butyl-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**3**; Schema 1).



Schema 1. Synthese von 1,2-Di-*tert*-butyl-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**3**).

Orangefarbene Einkristalle von **3**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus gesättigten Benzollösungen erhalten werden. Die Molekülstruktur von **3** (Abbildung 1) weist einen C₄BN-Ring mit einer B1-N1-Bindungslänge von 1.479(3) Å auf. Diese Bindung ist kürzer als typische B-N-Einfachbindungen (1.61 Å),^[15] aber länger als eine typische lokalisierte B-N-Doppelbindung (1.403(2) Å)^[16] und somit vergleichbar der delokalisierten Doppelbindung in 1,2-Azaborininen (1.446(2) Å).^[16a] Der C4-B1-Abstand (1.523(4) Å) ist etwas größer als der für 1,2-Azaborinine (1.503 Å) berichtete, so wie auch der C1-N1-Abstand (1.410(3) Å bzw. 1.370 Å).^[17] Der Azaborininring weicht um 0.15 Å von der Planarität ab (mittlere Auslenkung der Ringatome), was auf den sterischen Anspruch der großen N-*t*Bu- und B-*t*Bu-Substituenten zurückgeht. Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität der Reaktion in Bezug auf die

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Geetharani, Dr. J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer
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>

[**] K.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium. Wir bedanken uns für großzügige finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309707> zu finden.

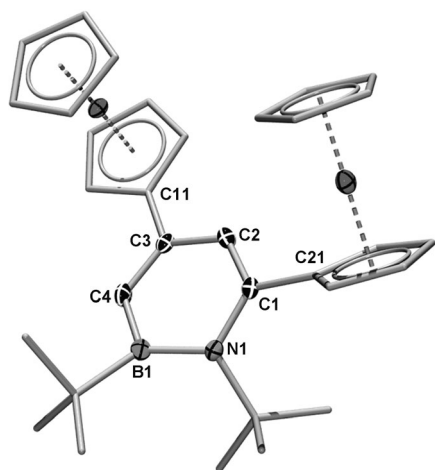


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**. Von den beiden kristallographisch unabhängigen, aber geometrisch nahezu identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit ist nur eines abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.479(3), B1–C4 1.523(4), N1–C1 1.410(3), C1–C2 1.364(3), C2–C3 1.435(3), C3–C4 1.371(3); C4–B1–N1 114.3(2), B1–N1–C1 116.90(19).

Ferrocenyleinheiten, die ausschließlich in 4 und 6 Position zu finden sind.

In Übereinstimmung mit den kristallographischen Befunden weist das ^{11}B -NMR-Spektrum von **3** ein Singulett bei $\delta = 47.1$ ppm auf und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit aromatischer Protonen bei $\delta = 7.30$ und 6.90 ppm, eine Ferrocenyleinheit bei $\delta = 4.79$ – 3.99 ppm sowie zwei *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1.44$ und 1.36 ppm. Das Infrarotspektrum von **3** enthält zwei klare Banden bei 1591 und 1054 cm^{-1} , die charakteristisch für C=C- bzw. B–N-Streckschwingungen sind. Bemerkenswert ist eine Bande bei 472 nm im UV/Vis-Absorptionsspektrum von **3** in Benzol, die im Vergleich zur Stammverbindung des 1,2-Azaborinins (269 nm) deutlich rotverschoben ist.^[10a]

Um unser Verständnis der Synthese des 1,2-Azaborinins **3** zu verbessern, haben wir **1** mit einer stöchiometrischen Menge an **2** in Gegenwart von Ethinylferrocen umgesetzt, was zur Bildung von $[\eta^4\text{-1,2-B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Fc})\text{C}(\text{H})\text{RhCl}(\text{P}(\text{Pr}_3)_3)]$ (**4**) führte. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 23.5$ ppm weist auf einen 1,2-Azaboret-Komplex hin, und die ^1H -NMR-Signale sind damit konsistent. Diese Zuordnung auf Grundlage spektroskopischer Daten wird durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse weiter unterstützt (Abbildung 2). Die im Vergleich zu **3** ($1.523(4)$ Å, $1.410(3)$ Å) größeren B1–C2- ($1.548(4)$ Å) und N1–C1-Abstände ($1.469(3)$ Å) von **4** führen zu einer Verzerrung des entsprechenden Vierrings. Die für **4** beobachtete Struktur ist ähnlich zu denen des kürzlich beschriebenen Rhodium-1,2-Azaboret-Komplexes^[14] und anderen Rhodiumkomplexen^[18] mit Borheterocyclen.^[19]

Verbindung **3** ist vor allem aufgrund ihrer Ferrocenyleinheiten von größerem Interesse und verdient eine weitere Diskussion. Ferrocenderivate kommen in verschiedenen Bereichen zum Einsatz.^[20] Vor allem Boryl- und Borat-funktionalisierte Ferrocene haben aufgrund ihrer Anwendungen in

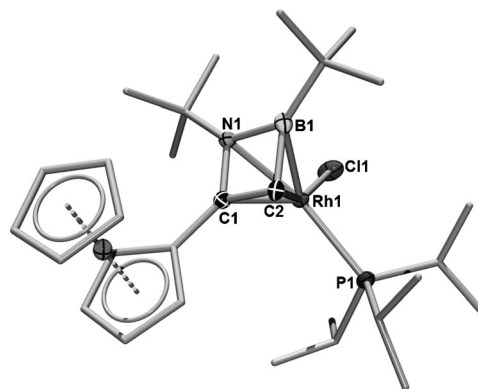


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.544(3), B1–C2 1.548(4), N1–C1 1.469(3), C1–C2 1.428(3), Rh1–B1 2.232(3), Rh1–N1 2.141(2), Rh1–C1 2.092(2), Rh1–C2 2.141(2); N1–B1–C2 87.11(19), C1–N1–B1 88.39(18), N1–C1–C2 94.66(19), C1–C2–B1 89.7(2).

der Homogenkatalyse, als Anionensensoren und in der metallorganischen Polymerchemie große Aufmerksamkeit erregt.^[21,22] Außerdem sind Ferrocenylboronsäuren vielseitige Vorstufen für andere Ferrocenderivate und interessante Bausteine für supramolekulare Materialien.^[23] Vor kurzem wurde auch das Potential 1,1'-diborylierter Ferrocene als Rezeptoren für neutrale und anionische Substrate sowie als Lewis-Säure-Aktivator in verschiedenen organischen und metallorganischen Reaktionen gezeigt.^[24] Verbindung **3** ist das erste Beispiel eines Ferrocenyl-substituierten 1,2-Azaborinins und somit einer Familie von Substanzen, die in einer Reihe von Anwendungen von Nutzen sein können.

Es wurde vorgeschlagen, dass diese metallvermittelte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung eine [2+2]-Cycloaddition des unpolaren Acetylen beinhaltet und so zu einem 1,2-Azaboret-Komplex führt.^[14] Somit waren wir daran interessiert, die Regioselektivität dieser Reaktion, besonders im Hinblick auf innere Alkine, weiter zu untersuchen. Die Umsetzung von **1** mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(phenylethynyl)-1,3,2-dioxaborolan ergab den 1,2-Azaboret-Komplex $[\eta^4\text{-1,2-B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Bpin})\text{RhCl}(\text{P}(\text{Pr}_3)_3)]$ (**5**), der nicht isoliert wurde. Die nachfolgende intramolekulare Cyclisierung mit Acetylen lieferte 1,2-Di-*tert*-butyl-6-phenyl-5-pinakolato-1,2-azaborinin (**6**) und damit das erste Beispiel eines Azaborininboronsäureesters (siehe Abbildung S1).

Reines **6** wurde in 49% Ausbeute nach Säulenchromatographie über Silicagel isoliert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen bei $\delta = 49.8$ bzw. 32.0 ppm, und das ^1H -NMR-Spektrum weist Signale für zwei *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.29$, 1.26 ppm), zwei Ringprotonen ($\delta = 7.66$, 6.79 ppm) sowie drei Resonanzen für die Phenyl- und Pinakolsubstituenten auf ($\delta = 7.44$, 7.12 , 0.93 ppm). Diese spektroskopischen Befunde wurden nachfolgend durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 3). Die B1–N1-Bindungslänge von $1.4707(17)$ Å ist vergleichbar mit denen bekannter 1,2-Dihydro-1,2-azaborinine (1.43 – 1.45 Å).^[16,25] Die endocyclische B1–C4-Bindung ($1.5223(19)$ Å) in **6** ist merklich kürzer als die exocyclische B2–C2-Bindung ($1.5489(18)$ Å). Der 1,2-Aza-

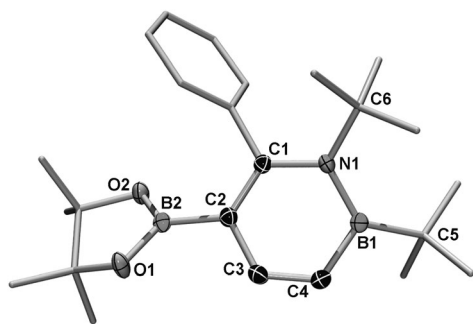
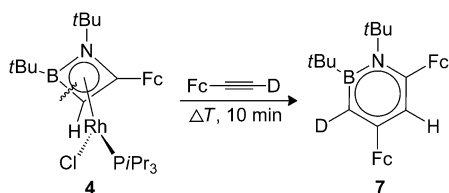


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-N1 1.4707(17), B1-C4 1.5223(19), C3-C4 1.3534(18), C2-C3 1.4392(18), C1-C2 1.3743(18), N1-C1 1.3996(16); N1-B1-C4 113.42(11), C1-N1-B1 117.70(10), C1-C2-C3 119.00(11).

borininring in **6** ist um ca. 57° gegenüber dem Phenyl- und um 41° gegenüber dem Bpin-Ring verdreht.

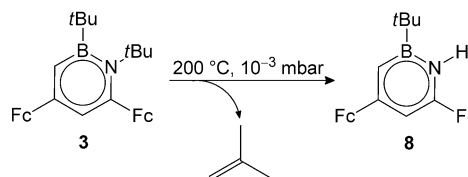
Um weitere Einblicke in den Mechanismus zu gewinnen, haben wir die Reaktion von **4** mit [D₁]-Ethynylferrocen unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde selektiv 1,2-Di-*tert*-butyl-3-deuterio-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**7**) erhalten, ohne dass weitere Isomere NMR-spektroskopisch zu beobachten gewesen wären. Die Position des Deuteriumatoms wurde über ¹³C-NMR-Spektroskopie anhand eines Triplets für das Bor-gebundene Kohlenstoffatom ($\delta = 123.4$ ppm, $^1J_{CD} = 22.9$ Hz) bestätigt. Die selektive Bildung von **7** zeigt klar, dass der erste Schritt über die Bildung eines Vierrings verläuft und nachfolgend eine B-C-Bindung gespalten wird (Schema 2).



Schema 2. Synthese des 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-azaborinins (**7**).

Verbindungen mit Stickstoff-gebundenen *tert*-Butylgruppen sind dafür bekannt, unter den Bedingungen einer Blitzvakuumthermolyse C-N-Bindungen homolytisch zu spalten, was zur Bildung von Isobuten unter H-Eliminierung führt.^[26] Vor diesem Hintergrund war unser Ziel, Stammverbindungen des BN-Isosters zu erhalten, welche nachfolgend sowohl am Stickstoff- wie auch am Boratom funktionalisiert werden können.^[5,27] In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, dass Versuche von Liu und Mitarbeitern, eine *t*Bu-N-Gruppe eines Azaborinins abzuspalten erfolglos waren, sodass die *tert*-Butyldimethylsilyl (TBS)-Gruppe als geeignete N-Schutzgruppe in der 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin-Chemie eingesetzt wurde.^[28] Erfreulicherweise konnten wir beobachten, dass unser 1,2-Azaborinin **3** durch Thermolyse (Kugelfrohrdestillation bei 200°C über 3 h) unter Isobutenabspal-

tung leicht in das 2-*tert*-Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin (**8**) überführt werden kann (Schema 3). Die Bildung von Isobuten und ein Signal für das N-H-Proton wurden im ¹H-NMR-Spektrum von **8** beobachtet. Das ¹¹B-NMR-



Schema 3. Synthese von 2-*tert*-Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin (**8**).

Signal wurde deutlich zu hohem Feld verschoben, von $\delta = 47$ ppm in **3** zu $\delta = 38$ ppm in **8**; letzteres ist auch im Vergleich zu ¹¹B-NMR-Resonanzen bekannter 1,2-Azaborinine zu hohem Feld verschoben. Leider blieben alle Versuche, röntgenfähige Einkristalle von **8** zu erhalten, erfolglos. Es ist wichtig zu erwähnen, dass Chrostowska et al. über die Eliminierung von Isobuten und Wasserstoff von N-*tert*-Butyliminen bei 800°C und 3×10^{-4} Torr berichteten.^[29] Somit hoffen wir, dass die hier vorgestellte thermolytische Eliminierung einer *tert*-Butylgruppe interessant für die Synthese von BN-Stammverbindungen werden könnte.

Um weitere Einblicke in die elektronische Struktur von **3**, **4** und **8** sowie die sie verbindenden Reaktionen zu gewinnen, wurden quantenchemische Rechnungen mit DFT-Methoden auf M06-2X/(LANL2TZ+f,6-311+G(2d,p))-Niveau durchgeführt. Die Bildung von **3** über die Reaktion von zwei Äquivalenten Ethynylferrocen mit einem Äquivalent *t*BuB \equiv *Nt*Bu ist stark exotherm/exergonisch, was eine effiziente katalytische Reaktion nahelegt (siehe Abbildung S1). Besonders bemerkenswert ist der Befund, dass die Isobuteneliminierung von der N-*tert*-Butylgruppe exotherm (-12.1 kcal mol⁻¹) und exergonisch (-27.5 kcal mol⁻¹) verläuft, während die Eliminierung von Isobuten von der B-*tert*-Butylgruppe endotherm (10.6 kcal mol⁻¹) und nur geringfügig exergonisch (-3.9 kcal mol⁻¹) ist. Dies ist in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Resultaten (d. h., der selektiven Bildung von **8**), und diese Selektivität kann mit dem aromatischen Charakter der Produkte erklärt werden. Um den aromatischen Charakter der 1,2-Azaborinine **3** und **8** zu quantifizieren, haben wir die Werte NICS(0) und NICS(1) für kernunabhängige chemische Verschiebungen („nucleus-independent chemical shift“; Tabelle S1) auf dem genannten quantenchemischen Niveau berechnet. Der Umstand, dass **3** wesentlich weniger aromatisch ist als **8**, ist vermutlich auf die nichtplanare Struktur des Rings in **3** zurückzuführen, da die N-gebundene *tert*-Butylgruppe und die benachbarte Ferrocenyl-einheit sich sterisch abstoßen und die *t*Bu-N-Einheit aus der Ringebene drängen. Dies ist in Übereinstimmung mit der kristallographisch beobachteten Abweichung von der Planarität.

Wir haben hier über einen glatten katalytischen Zugang zu neuartigen 1,2-Azaborininen über eine [2+2+2]-Cycloaddition, sowie die Einführung verschiedener funktioneller

Gruppen an das Azaboriningerüst berichtet. Nach unserem Kenntnisstand stellt Verbindung **3** das erste isolierte Ferrocen-funktionalisierte 1,2-Azaborinin dar, und weist somit Potential für materialwissenschaftliche Anwendungen auf. Außerdem konnten wir über unsere Methode den ungewöhnlichen Azaborininboronsäureester **6** isolieren, der sich als Substrat für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen anbietet. Schließlich konnten wir zeigen, dass BN-Isostere mit freien NH-Gruppen durch einfache Thermolyse erhalten werden können. Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion und zur weiteren Chemie dieses Heterocyclus sind in Arbeit.

Eingegangen am 7. November 2013,

veränderte Fassung am 9. Januar 2014

Online veröffentlicht am 26. Februar 2014

Stichwörter: Bor · Cyclisierungen · Heterocyclen · Isosterie · Rhodium

- [1] a) M. Lepeltier, O. Lukyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7007–7009; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 8–29; c) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6178–6197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6074–6092; d) A. J. Fritsch, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1977**, 30, 381–440.
- [2] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076.
- [3] a) M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728–2730; b) M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3782; c) K. M. Davies, M. J. S. Dewar, P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6294–6297.
- [4] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3634–3636.
- [5] a) A. J. Ashe III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2089–2091; b) A. J. Ashe III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, 20, 5413–5418.
- [6] M. Lepeltier, O. Lukyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7007–7009.
- [7] P. Paetzold, C. Stanescu, J. R. Stubenrauch, M. Bienmueller, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2632–2640.
- [8] a) A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 991–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 973–977; b) J.-S. Lu, S.-B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4642–4646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4544–4548.
- [9] T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2010**, 29, 5732–5735.
- [10] a) C. A. Jaska, D. J. Emslie, M. J. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10885–10896; b) M. J. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5028–5031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4940–4943; c) M. J. Bosdet, C. A. Jaska, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1395–1398.
- [11] a) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 248–250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 242–244; b) L. Liu, A. J. V. Marwitz, B. W. Matthews, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6949–6951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6817–6819; c) E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16340–16342; d) C. Tönshoff, M. Müller, T. Kar, F. Latteyer, T. Chassé, K. Eichele, H. F. Bettinger, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 1173–1181; e) G. Imamura, C. W. Chang, Y. Nabae, M. Kakimoto, S. Miyata, K. Saiki, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 16305–16310; f) X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3199–3202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3117–3120; g) D. H. Knack, J. L. Marshall, G. P. Harlow, A. Dudzik, M. Szaleniec, S.-Y. Liu, J. Heider, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2660–2662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2599–2601; h) P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3289–3291.
- [12] a) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2901–2915; b) Y. Yamamoto, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 503–519.
- [13] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123–170.
- [14] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10177–10180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10034–10037.
- [15] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [16] a) E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7250–7252; b) M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 64, 573–575.
- [17] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Org. Lett.* **2007**, 9, 679–681.
- [18] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738; b) M. F. Meidine, A. J. L. Pombeiro, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3041–3045.
- [19] a) S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20152–20155; b) G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3437–3444; c) K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2994–2999.
- [20] *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**.
- [21] a) C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3958–3984; b) Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1584–1596; c) C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 333–334; d) S. Aldridge, C. Bresner, I. A. Fallis, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2002**, 740–741; e) C. Bresner, S. Aldridge, I. A. Fallis, C. Jones, L.-L. Ooi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3672–3675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3606–3609; f) F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 453–454; g) R. Boshra, A. Sundararaman, L. N. Zakharov, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2810–2824.
- [22] a) S. Aldridge, C. Bresner, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 71–92; b) I. Siewert, P. Fitzpatrick, A. E. J. Broomsgrove, M. Kelly, D. Vidovic, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10345–10350, zit. Lit.; c) K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5564–5569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5428–5433; d) K. Venkatasubbaiah, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, M. Bolte, F. Jäkle, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6992–6995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6838–6841; e) L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, 27, 6215–6221.
- [23] a) J. H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Z. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1002–1006; b) J. F. Jensen, M. Johannsen, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3025–3028; c) V. Mamane, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, 5, 303–312; d) J. F. Jensen, I. Sotofte, H. O. Sorensen, M. Johannsen, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1258–1265.
- [24] a) J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Organometallics* **2013**, 32, 5843–5851; b) H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2433–2435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2338–2340; c) M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453–1465; d) M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, 18, 4669–4672; e) A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5765–5774; f) D. Braga, M. Polito, M. Braccacini, D. D’Addario, E. Tagliavini, L. Sturba, F. Grepioni, *Organometallics* **2003**, 22, 2142–2150; g) J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.*

- 2006, 118, 934–939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 920–925; h) J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4802–4806; i) J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4893–4895.
- [25] A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4905–4908.
- [26] a) J. D. Perez, G. I. Yranzo, L. M. Phagouape, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 1, 129–132; b) V. Metail, S. Joanteguy, A. Chrostowska-Senio, G. Pfister-Guillouzo, A. Systemans, J. L. Ripoll, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1482–1487; c) V. Lefèvre, J. L. Ripoll, Y. Dat, S. Joantéguy, V. Métail, A. Chrostowska-Senio, G. Pfister-Guillouzo, *Organometallics* **1997**, 16, 1635–1640; d) J. Levillain, G. Pfister-Guillouzo, J. L. Ripoll, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3253–3259.
- [27] a) A. N. Lamm, E. B. Garner III, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8307–8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8157–8160; b) A. J. V. Marwitz, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 779–781.
- [28] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11508–11511.
- [29] S. Leśniak, B. Pasternak, K. Justyna, T. Y. Vu, T. K. X. Huynh, S. Khayar, A. Dargelos, A. Chrostowska, *Tetrahedron* **2013**, 69, 722–729.
-