

Isolierung eines neutralen, Bor-haltigen Radikals, stabilisiert durch ein cyclisches (Alkyl)(amino)carben**

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Ivo Krummenacher, Ashwini K. Phukan, Krzysztof Radacki und Shun Sugawara

Abstract: Unter Verwendung eines cyclischen (Alkyl)(amino)carben(CAAC)-Liganden konnten neutrale, CAAC-stabilisierte Radikale mit einer Borylfunktion durch Reduktion der entsprechenden Halogenboranaddukte erhalten werden. Die Duryl-substituierte Radikalspezies wurde vollständig mithilfe von Röntgenstrukturanalyse, EPR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen charakterisiert. Die hier isolierten Spezies weisen eine größere Spindichte auf dem Borzentrum als bekannte Borylradikale auf. Weiterhin erwies sich die Titelverbindung unter inerten Bedingungen in Lösung wie auch im Feststoff als überaus temperaturstabil. Elektrochemische Untersuchungen lassen auf die Erzeugung eines stabilen formalen Borylanions schließen.

Borylradikale haben dank ihres Potenzials unter anderem als neue Radikalinitiatoren sowie wegen verwandter Anwendungen große Beachtung erhalten.^[1] So wendeten z. B. Lacôte, Curran et al. ihre Borylradikale (siehe unten) auf verschiedene organische Radikalreaktionen wie die radikalische Desoxygenierung von Xanthaten, die Reduktion von Alkylhalogeniden oder homolytische Radikalketten-Substitutionen an.^[2] Anionische Borylradikale mit sieben Valenzelektronen sowie einige verwandte, einfach reduzierte Diborane werden seit Jahrzehnten untersucht.^[3] Isoelektronische neutrale Borylradikale sind dagegen erst seit wenigen Jahren bekannt, und einige dieser durch Lewis-Basen stabilisierten neutralen Borylradikale konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 1). N-Heterocyclische Carbene (NHCs) wurden als geeignete Basen zur Stabilisierung dieser Spezies eingesetzt. Vor allem Lacôte, Curran et al. haben NHC-stabilisierte Borylradikale (**A**) intensiv untersucht, jedoch wurden diese wegen ihrer Kurzlebigkeit nur

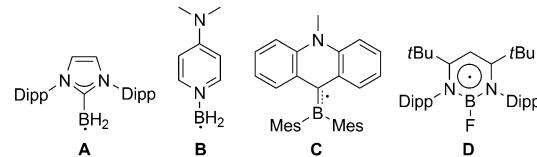


Abbildung 1. Beispiele neutraler Borylradikale.

spektroskopisch beobachtet.^[4] In ähnlicher Weise entwickelten Lalevée et al. eine Reihe Pyridin-stabilisierter Borylradikale (**B**), die von Zipse et al. auf Basis von Rechnungen vorhergesagt wurden.^[5] Diese Typen von Borylradikalen konnten zwar nicht strukturell aufgeklärt werden, allerdings wurden die Spindichten auf den Borzentren in Abhängigkeit von den Liganden zu 0.3–0.5 berechnet. Bislang konnten nur zwei Basen-stabilisierte neutrale Borylradikale über Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden, nämlich die von Gabbaï und Chiu (**C**)^[6] sowie die von Nozaki, Yamashita et al. (**D**).^[7] Allerdings zeigten diese im Grundzustand nur eine minimale Spindichte auf dem Boratom, da die ungepaarten Elektronen gut über die Acridin- oder β -Diiminat-Einheiten delokalisiert sind. Somit gab es keine Untersuchungen an stabilen neutralen Borylradikalen mit hoher Spindichte auf dem Boratom.

Um ein formales Borylradikal mit größerer Spindichte auf dem Boratom zu isolieren und dessen Untersuchung zu ermöglichen, erschien uns der Einsatz cyclischer (Alkyl)(amino)carbene (CAACs)^[8] als besonders günstig, da diese vielfach als Liganden zur Stabilisierung ungewöhnlich reaktiver Moleküle wie Phosphorradikale, eines B-H-Borylens oder eines Borylanions verwendet wurden.^[1b,9] Typischerweise zeichnen sich CAACs durch stärkere σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften aus als NHCs, und darüber hinaus ist ihr sterischer Anspruch von dem entsprechender NHCs wegen eines quartären Kohlenstoffatoms in Nachbarschaft zum Carbenzentrum verschieden. Basierend auf unseren jüngsten Erfahrungen mit der Reduktionschemie verschiedener NHC-stabilisierter Halogenborane^[10] nahmen wir an, dass die Reduktion eines CAAC-stabilisierten Halogenborans zur Erreichung des oben genannten Ziels geeignet sei. Hier berichten wir über die Synthese und Struktur eines neutralen, CAAC-stabilisierten, Bor-haltigen Radikals sowie über seine auffälligsten elektronischen Eigenschaften.

Zur Vermeidung möglicher intramolekulare C-H-Aktivierungen wählten wir ein CAAC mit zwei Methylgruppen am quartären Kohlenstoffatom als Liganden, das sterisch weniger gehindert ist als das entsprechende Cyclohexylderivat. Der Ligand wurde in Anlehnung an die Literatur nach

[*] Dr. P. Bissinger, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. A. Damme, Dr. I. Krummenacher, Dr. K. Radacki

Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

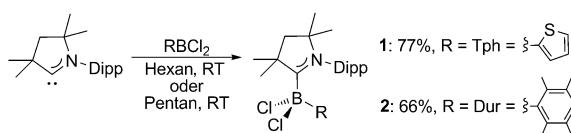
Dr. A. K. Phukan
Department of Chemical Sciences
Tezpur University, Assam (Indien)

S. Sugawara
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Hiroshima University (Japan)

[**] Wir danken der DFG und dem FCI für finanzielle Unterstützung. S.S. bedankt sich für ein JSPS-Stipendium für Nachwuchswissenschaftler.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403514> zu finden.

einer leicht modifizierten Vorschrift erhalten (siehe Hintergrundinformationen).^[8b] Die oben genannten NHC-stabilisierten Borylradikale, die sich von Hydroboranen ableiten, konnten nur spektroskopisch beobachtet, nicht aber isoliert werden, was wahrscheinlich auf unzureichende sterische Abschirmung zurückzuführen ist.^[4] Somit erschienen uns Aryl(halogen)borane als geeignete Kandidaten für die Stabilisierung eines Borylradikals unter Vermeidung einer Dimerisierung durch Radikalhomokupplung. Die CAAC-stabilisierten Thienyl- (**1**) oder Duryl-substituierten Borane (**2**; Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) wurden in Ausbeuten von 77 bzw. 66 % als farblose Feststoffe nach Reaktion von CAAC mit den entsprechenden Boranen in *n*-Hexan oder *n*-Pentan (Schema 1) isoliert. Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen



Schema 1. Synthese von **1** und **2**; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Daten von **1** ($\delta = -0.3$ ppm) und **2** ($\delta = 3.1$ ppm) in C_6D_6 stimmen gut mit denen typischer vierfach koordinierter Borane überein, und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen belegen ebenfalls die Adduktbildung (Abbildung 2).^[11] Die Strukturparameter beider Verbindungen entsprechen denen vergleichbarer NHC-Boranaddukte.^[12]

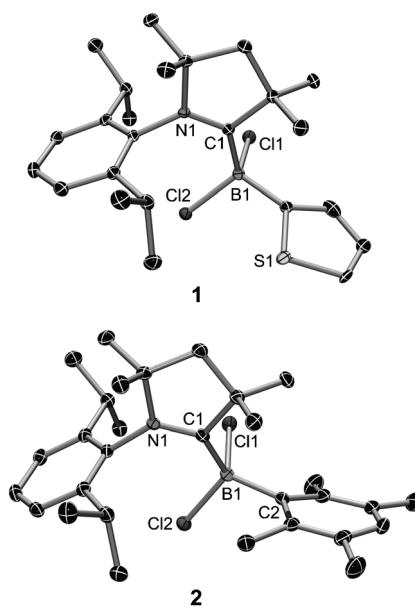
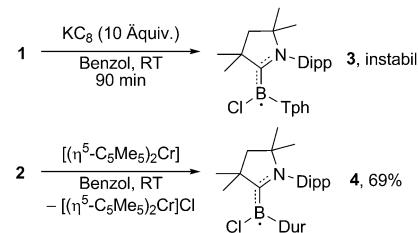


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **1** und **2** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Solvensmoleküle sowie fehlgeordnete Atome der Tph-Gruppen in **1** wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **1** – B1-C1 1.652(2), B1-Cl1 1.907(2), B1-Cl2 1.867(2), C1-N1 1.302(2); Cl1-B1-Cl2 107.18(9). **2** – B1-C1 1.658(2), B1-C2 1.624(2), B1-Cl1 1.914(2), B1-Cl2 1.879(2), C1-N1 1.315(2); Cl1-B1-Cl2 108.34(8).

Nach Erhalt dieser Addukte führten wir zunächst die Reduktion von **1** mit überschüssigem KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur durch, was nach Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30°C zum NMR-inaktiven, roten, kristallinen Feststoff **3** führte (Schema 2). Zwar scheiterten alle Versuche, die Kon-



Schema 2. Synthese der Radikale **3** und **4**.

stitution von **3** röntgenstrukturanalytisch zu belegen, an der Instabilität der Kristalle bei Raumtemperatur, jedoch belegt das EPR-Spektrum von **3** eindeutig die Gegenwart einer radikalischen Spezies (siehe Hintergrundinformationen). Im Unterschied dazu konnte das sterisch besser abgeschirmte Radikal **4** nach Durchführung einer analogen Synthese mit dem Durylderivat **2** in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden. Da sich die Reduktion mit KC_8 jedoch als nicht reproduzierbar erwies, wurde eine zuverlässige Synthese mit Decamethylchromocen als Reduktionsmittel entwickelt, welche die Isolierung von **4** in 69 % Ausbeute ermöglichte.

Im Unterschied zu **3** erwies sich das Radikal **4** unter Inertatmosphäre als überaus stabil: Es zeigt im DSC-Spektrum (DSC = dynamische Differenzkalorimetrie) einen Schmelzpunkt von 206°C und zersetzt sich erst bei noch höheren Temperaturen (ca. 245°C).^[11] Weiterhin belegen NMR-spektroskopische Daten die Abwesenheit unerwünschter Dimerisierungsprozesse durch Homokupplung des Radikals. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** ermöglicht die erste strukturelle Charakterisierung eines Carben-stabilisierten Borylradikals (Abbildung 3). Besonders fällt auf, dass die B1-C1-Bindung (1.508(3) \AA) von **4** im Kristall um ca. 15 pm deutlich gegenüber der des Vorläufermoleküls **2** (B1-C1: 1.658(2) \AA) verkürzt ist und somit zwischen den typischen

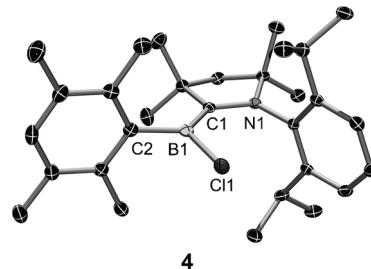


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B1-C1 1.508(3), B1-Cl1 1.817(2), B1-C2 1.581(3), C1-N1 1.369(2); C1-B1-Cl1 122.0(1), Cl1-B1-C2 110.1(1), C1-B1-C2 127.9(2).

Werten für B-C-Einfach- und B-C-Doppelbindungen liegt (1.59 bzw. 1.48 Å),^[1b] während der C1-N1-Abstand (1.369(2) Å) leicht gegenüber dem in **2** (C1-N1: 1.3148(19) Å) vergrößert ist. Demgegenüber ist die B1-C2-Bindung zur Durylgruppe (1.581(3) Å) viel weniger verändert und ist nur rund 4 pm kürzer als in der Ausgangsverbindung (**2**: 1.624(2) Å). Diese Befunde sprechen für eine erhebliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den CAAC-Liganden, was dessen erhöhte π -Akzeptoreigenschaft wider spiegelt. Weiterhin zeigt das Boratom eine trigonal-planare Geometrie mit einer Bindungswinkelsumme von 360°, was ebenfalls dafür spricht, dass das ungepaarte Elektron über ein p-Orbital delokalisiert ist, was **4** zu einem Radikal mit π -Charakter macht.^[1c]

Um seine elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde das Radikal **4** in *n*-Hexanlösung bei Raumtemperatur EPR-spektroskopisch analysiert (Abbildung 4). Das EPR-

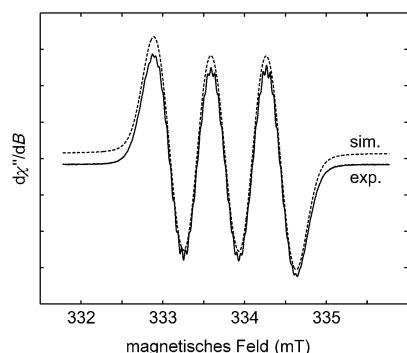


Abbildung 4. Experimentelles X-Band (9.38 GHz)-EPR-Spektrum von **4** in *n*-Hexanlösung bei 295 K. Für die Simulation (gestrichelte Linie) wurde nur die Hyperfeinwechselwirkung zum Stickstoffatom berücksichtigt.

Signal von **4** wurde wegen seiner Hyperfeinwechselwirkung mit dem ^{14}N -Kern ($a_{\text{N}} = 19$ MHz) als ein 1:1:1-Triplett ($g_{\text{iso}} = 2.004$) beobachtet. Schwächere Hyperfeinkopplungen, wie die zum Boratom, konnten nicht aufgelöst werden. Aus der Linienbreite lässt sich die Hyperfeinkopplung zum Bor auf einen Wert von ca. 2.7 MHz abschätzen, was gut mit dem über DFT-Methoden berechneten ($a(^1\text{B}) = 1.50$ MHz; siehe Hintergrundinformationen für Details) übereinstimmt. Die beobachtete Hyperfeinkopplungskonstante zum Stickstoffatom lässt auf eine Spindelokalisierung über den CAAC-Liganden schließen, die etwas stärker ausgeprägt ist als bei dem von Bertrand et al. beschriebenen CAAC-stabilisierten (Amino)-carboxyradikal ($a_{\text{N}} = 15.4$ MHz).^[13]

Die Spindichteverteilung in **4** wurde weiterhin mit DFT-Rechnungen (UB3LYP/6-311 + G(d)) analysiert, denen zu folge die ungepaarte Spindichte überwiegend auf C1 (0.496) lokalisiert ist, gefolgt von B1 (0.277) und N1 (0.241). Beim Vergleich mit der geringen Spindichte auf dem Boratom des ersten isolierten Bor-heterocyclischen Radikals (B: -0.008)^[7] wird deutlich, dass **4** einen signifikanten Borylradikal-Charakter aufweist (Abbildung 5a).

Der vermutete π -Charakter der B1-C1-Bindung zeigt sich auch im einfach besetzten Molekülorbital (SOMO; Abbildung 5b) der optimierten Struktur von **4**, das große MO-

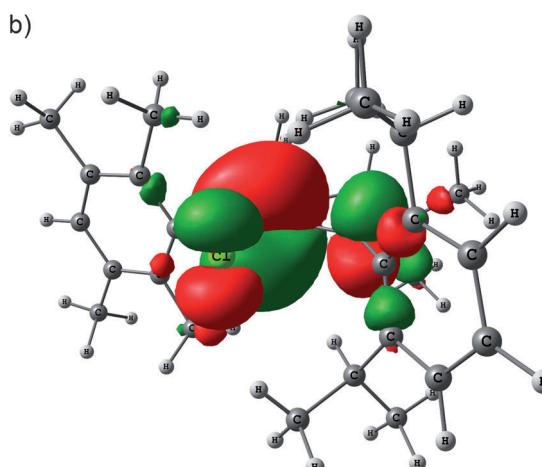
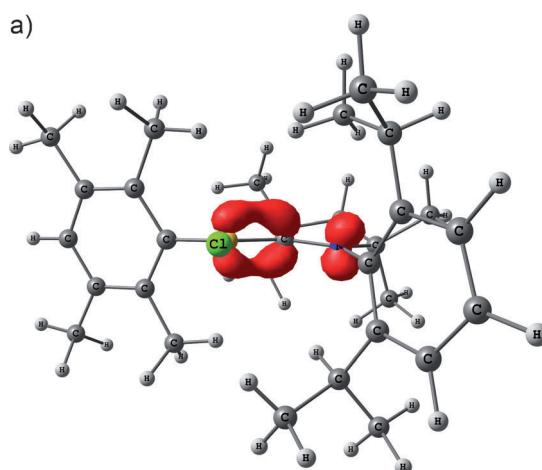


Abbildung 5. Spindichteverteilung (a) und SOMO (b) von **4**.

Koeffizienten für diese Atome aufweist. Das gemessene UV/Vis-Absorptionsspektrum von **4** (Et_2O) zeigt breite Absorptionen bei 285 und 297 nm, die mit den über TD-DFT-Rechnungen vorhergesagten gut übereinstimmen (siehe Hintergrundinformationen). Die Rechnungen zeigen die größte Absorption bei 296 nm mit einer Oszillatorträrke von 0.0217, die überwiegend auf Anregungen aus dem SOMO in das LUMO + 4 sowie aus dem HOMO-4 in das SOMO zurückgeht.

Um Einblicke in die Redoxeigenschaften von **4** zu gewinnen, wurden cyclovoltammetrische (CV)-Messungen in THF durchgeführt (Abbildung 6). Die erste Reduktionswelle wurde bei $E_{1/2} = -2.03$ V (gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)) als ein chemisch reversibler Prozess gefunden. Dieser Befund lässt auf eine mögliche Ein-Elektronen-Reduktion unter Bildung einer anionischen Spezies (d.h. eines formalen Borylanions) schließen. Solche Spezies sind präparativ überaus nützlich, aber immer noch sehr selten.^[9b, 14] Dagegen tritt bei $E_{1/2} = -0.53$ V ein irreversibler Oxidationsprozess ein, was dafür spricht, dass die daraus resultierende, kationische Verbindung instabil ist.

Wir berichteten hier über die Reduktion Duryl- oder Thiaryl-substituierter CAAC-Boranaddukte zu den entsprechenden CAAC-stabilisierten Radikalen mit Boryleinheit.

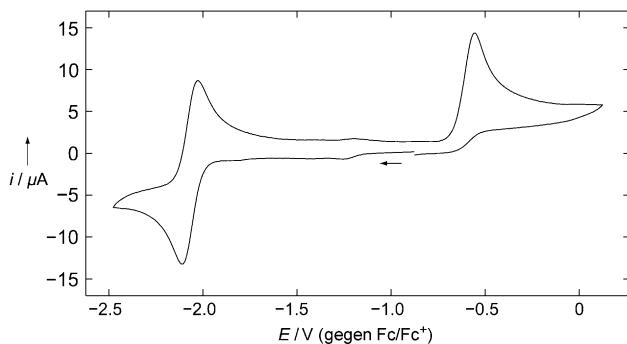


Abbildung 6. Cyclovoltammogramm von **4** in THF/0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei Raumtemperatur. Vorschubgeschwindigkeit: 250 mVs^{-1} .

Die Identität des radikalischen Durylderivats wurde in Lösung und im Feststoff bestätigt. EPR-spektroskopischen Daten und DFT-Rechnungen zufolge ist die Spindichte über den CAAC-Liganden delokalisiert, was wahrscheinlich auf dessen starke π -Akzeptoreigenschaften zurückzuführen ist. Trotzdem verbleibt erhebliche Spindichte auf dem Boratom, was eine Bor-zentrierte Reaktivität vermuten lässt. Weiterhin sprechen CV-Messungen dafür, dass die Ein-Elektronen-Reduktion von **4** ein stabiles formales Borylanion liefern könnte. Weitere Untersuchungen dazu werden zurzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

Eingegangen am 21. März 2014,
veränderte Fassung am 6. Mai 2014
Online veröffentlicht am 10. Juni 2014

Stichwörter: Bor · Carbene · Radikale · Reduktionen · Strukturaufklärung

- [1] a) D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317; b) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030; c) D. Lu, C. Wu, P. Li, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1630–1637.
- [2] a) S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005; b) X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669–5674; c) X. Pan, A.-L. Vallet, S. Schweizer, K. Dahbi, B. Delpech, N. Blanchard, B. Graff, S. J. Geib, D. P. Curran, J. Lalevée, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10484–10491.
- [3] a) J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825–6830; b) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236; c) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375; d) H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031–3034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980; e) J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054–9055; f) A. Hübner, A. M. Diehl, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holtzhausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4932–4935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4832–4835.
- [4] a) S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358; c) J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321.
- [5] a) J. Lalevée, N. Blanchard, A.-C. Chany, M.-A. Tehfe, X. Alionas, J.-P. Fouassier, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 986–993; b) J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, A.-C. Chany, J.-P. Fouassier, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12920–12927; c) J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6861–6865.
- [6] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1753–1755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723–1725.
- [7] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S.-i. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989–19992.
- [8] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) R. Jazzaar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902.
- [9] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; b) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592.
- [10] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, *29*, 3987–3990; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707; d) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [11] Siehe Hintergrundinformationen für weitere Details zu Synthese, Analytik, Strukturdaten und Rechnungen. CCDC 992196 (**1**), 992197 (**2**) und 992198 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [13] J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766–18769.
- [14] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; c) J. Monot, A. Solovyev, H. B. Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169.