

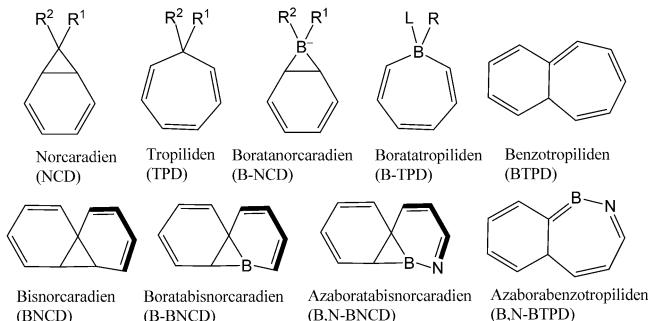


Reversible photochemische und thermische Isomerisierung von Aza-boratabisnorcaradien zu Azaborabenzotropyliden**

Ying-Li Rao, Christian Hörl, Holger Braunschweig* und Suning Wang*

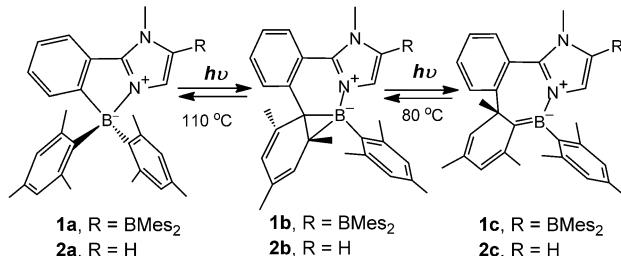
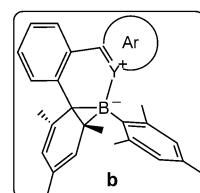
Abstract: Durch Photoisomerisierung von N-Methyl-2-phenylimidazolyl-chelatisierten Dimesitylboranen wurden zwei neue tricyclische 1,2-Azaboratabisnorcaradiene (**1b** und **2b**) hergestellt. Diese zeigen nach Bestrahlung bei 350 nm einen eindeutigen Farbumschlag als Folge einer ungewöhnlichen Photoisomerisierung, welche die ersten Beispiele für 1,2-Azaborabenzotropylidene (**1c** und **2c**) liefert. Die Verbindungen **1c** und **2c** beinhalten eine konjugierte Alkyldienboraneinheit und können thermisch vollständig zu **1b** und **2b** bzw. zu **1a** und **2a** zurückreagieren. Der Mechanismus der beiden neuen Isomere wurde anhand von DFT-Rechnungen untersucht und verläuft über eine „Walk“-Umlagerung.

Organische Systeme, die ein Boratom mit einem leeren p_z -Orbital beinhalten, besitzen viele verschiedene optoelektronische Eigenschaften wie z.B. intensive Fluoreszenz,^[1] Emission im Nahinfrarotbereich^[2] und einen großen Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt.^[3] Kürzlich wurde festgestellt, dass Organoborane auch Photochromie^[4] zeigen und ungewöhnliche photochemisch und thermisch induzierte Umlagerungen eingehen.^[5] Obwohl die Strukturumwandlung der Organoborane in vielen Fällen identisch zu denen der Kohlenstoffanaloga ist, bewirkt die Einbindung des Boratoms einzigartige elektronische, optische und chemische Veränderungen im Molekül. Eine der am intensivsten untersuchten organischen Umlagerungen ist die Tropyliden(NCD)-Norcaradien(NCD)-Isomerisierung und deren „Walk“-Umlagerung (Schema 1).^[6] Die isoelektronischen Boranaloga, B-TPD^[7] und B-NCD^[8] sind seit einigen Jahrzehnten bekannt. In Abhängigkeit von den Substituenten wird normalerweise ein Isomer bevorzugt gebildet, aber eine direkte Umwandlung zwischen den beiden Isomeren wurde bisher nicht beobachtet. Eine verwandte Isomerisierung stellt die in Schema 1



Schema 1. Ausgewählte Isomere von NCD, BNCD, BTPD und ihre Bor- und B,N-Analoga.

gezeigte Bisnorcaradien(BNCD)-Benzotropyliden(BTPD)-Umlagerung dar.^[6c,d] Über das erste Beispiel eines Bor-haltigen BNCD mit einem 2-Phenylpyridyl-Rückgrat (**b** mit Ar = py in Schema 2), welches durch Photoisomerisierung einer vierfach-koordinierten BMes₂-Verbindung (Mes = mesityl) erhalten und als ein 1,2-Azaboratabisnorcaradien (1,2-B,N-BNCD) beschrieben werden kann, haben wir berichtet.^[4c] Der Austausch des Stickstoffdonors durch ein N-heterocyclisches Carben (NHC) hat zur Bildung von 1,3-Boratabisnorcaradien (1,3-B,N-BNCD) geführt.^[5b,c] Im Gegensatz zu BNCD, welches hauptsächlich die BNCD-BTPD-Umlagerung zeigt, treten bei B,N-BNCD eine Vielzahl an photochemischen und thermischen Isomerisierungen in Abhängigkeit von der Art der σ -Donor-Gruppe in **b** auf, z.B.



Schema 2. Photochemische und thermische Umlagerungen von **1a** und **2a**.

[*] Y.-L. Rao, Prof. Dr. S. Wang

Department of Chemistry, Queen's University
90 Bader Lane, Kingston, Ontario (Kanada)
E-Mail: wang@chem.queensu.ca

Dr. C. Hörl, Prof. Dr. H. Braunschweig
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>

[**] Die Autoren danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. Y.-L.R. dankt dem Government of Canada für ein Vanier Canada Graduate Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404435> zu finden.

Enantiomerenumwandlung über 1,5-sigmatrope Umlagerung^[4c,5d] und intramolekularer H-Atom-Transfer^[5d]/Aktivierung.^[5b]

Auf Grundlage einer neuen Klasse von B,N-BNCD-Verbindungen (**1b** und **2b**, Schema 2) berichten wir nun über ein neues Isomerisierungsphänomen, das zum ersten Mal eine reversible photothermische Umwandlung von B,N-BNCD (**1c**) und B,N-BTPD (**2c**) zeigt. Mithilfe dieser ungewöhnlichen Isomerisierung haben wir die ersten Beispiele für B,N-BTPD-Verbindungen isoliert und charakterisiert und berichten hier über die Details.

Die Verbindungen **1b** und **2b** wurden mittels Photoisomerisierung der entsprechenden N,C-chelatisierten BMes₂-Verbindungen **1a** und **2a** hergestellt (Schema 2). **1a** und **2a** wurden ausgehend von einer Eintopfreaktion in 44 % bzw. 17 % Ausbeute erhalten. Die Reaktion umfasst die Lithiierung des 2-Phenyl-N-methylimidazols mit *tert*-Butyllithium und die anschließende Zugabe von BMes₂F bei -78 °C in Diethylether. Als Nebenprodukt wurde 2-Phenyl-5-BMes₂-N-Methylimidazol erhalten. **1a** und **2a** wurden durch NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen). **1b** und **2b** wurden durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff nur von **2b** erhalten werden.

Die photochemische Reaktivität von **1a** und **2a** wurde mittels ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 1 und Hintergrundinformationen). Die Bestrahlung einer C₆D₆-Lösung von **1a** bei 350 nm ergab einen neuen Satz

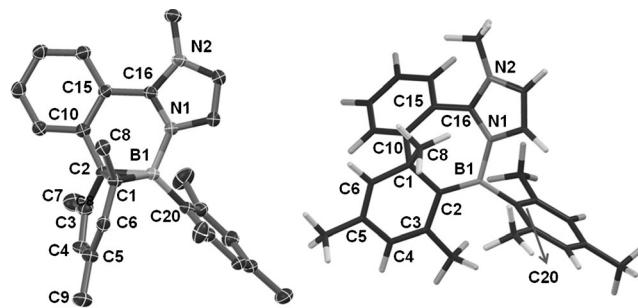


Abbildung 2. Links: Molekülstruktur von **2b** (ohne Wasserstoffatome). Die Ellipsoide entsprechen 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Rechts: DFT-optimierte Struktur von **2c** (CAM-B3LYP/SVP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2b**: B1-C1 1.587(3), B1-C2 1.629(3), B1-N1 1.555(3), B1-C20 1.598(3), C1-C2 1.601(3), C2-C3 1.488(3), C3-C4 1.345(3), C4-C5 1.450(3), C5-C6 1.329(3), C1-C6 1.480(3), C2-C10 1.488(3), C10-C15 1.416(3), C15-C16 1.455(3), N1-C16 1.345(3), C2-B1-C1 59.7(1), C1-C2-B1 58.8(1), C2-C1-B1 61.4(1); für **2c**: B1-C2 1.468, B1-C20 1.594, B1-N1 1.547, C1-C2 1.558, C2-C3 1.467, C3-C4 1.358, C4-C5 1.453, C5-C6 1.339, C1-C6 1.518(3), C1-C10 1.539, C10-C15 1.412, C15-C16 1.459, N1-C16 1.340, C2-B1-N1 119.28, C2-B1-C20 131.59, N1-B1-C20 109.07.

Interessanterweise verringern sich die charakteristischen Signale von **1b** im ¹H-NMR-Spektrum mit Dauer der Bestrahlung und werden durch einen neuen Satz an Signalen ersetzt, die Verbindung **1c** kennzeichnen (Abbildung 1). Die Photoisomerisierung ist auch für **2b** → **2c** beobachtbar, jedoch verläuft diese wesentlich langsam, und die Bestrahlung über einen längeren Zeitraum führt zu verschiedenen Zersetzungsprodukten (siehe Hintergrundinformationen).

1b und **2b** besitzen zwei Bor-gebundene, quartäre Kohlenstoffatome C1 und C2, (43.6 und 30.4 ppm für **1b**, 42.4 und 27.4 ppm für **2b**) im Cyclohexadienyrring. Im Gegensatz dazu zeigen die 2D-¹H,¹³C-HMBC-NMR-Spektren von **1c** und **2c** jeweils nur ein quartäres Kohlenstoffsignal bei 46 ppm (C1 Atom). Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **1c** und **2c** weist ein breites Signal bei 32 ppm auf, vergleichbar mit den bekannten Verschiebungen für [R₂C=BR'₂]⁻ und A₂C=BR(L) (A = SiR₃, SnR₃, L = Lewis-Donor).^[9–11] Diese Daten lassen die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei **1c** und **2c** um eine B,N-TPD-Struktur mit anneliertem Cyclohexadienyrring handelt (Schema 2). Die chemische Verschiebung für das Kohlenstoffatom in der B=C-Bindung von **1c** und **2c** (122 ppm, bestimmt durch ¹H,¹³C-HMBC-Spektroskopie) befindet sich im Vergleich zu A₂C=BR(L) (A = SiR₃, SnR₃, L = Stickstoff-Donor) bei höheren Frequenzen.^[10] Die berechneten ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Verschiebungen stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein (siehe Hintergrundinformationen). Wie schon an der berechneten Struktur für **2c** gezeigt (Abbildung 2), ist die B=C-Bindung coplanar zur Cyclohexadienyleinheit, und der siebengliedrige B,N-Heterocycle ist isoelektronisch zu TPD. Die berechnete B=C-Bindungslänge liegt bei 1.47 Å für **2c** und ist damit wesentlich länger als die des Methylenboranderivats (1.37 Å),^[10] aber im Bereich von Alkylenidenboraten [R₂C=BR'₂]⁻ oder Methylenboranaddukten mit einem Lewis-Base-Donor.^[9,10b]

Die Umwandlung von Isomer **b** zu Isomer **c** wird von einem deutlichen Farbumschlag begleitet: olivgrün zu rot für

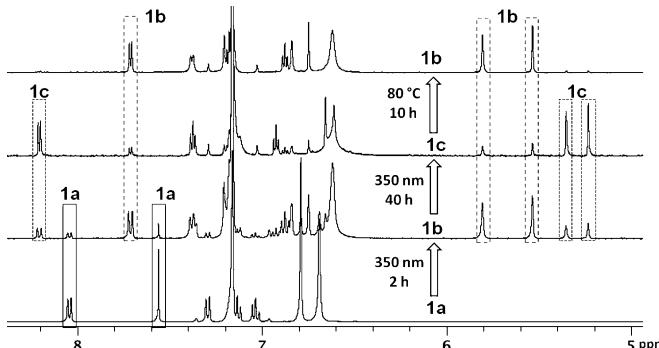


Abbildung 1. Die Umwandlung **1a** → **1b** → **1c** → **1b** in C₆D₆ nach Bestrahlung oder Erhitzen anhand des olefinischen und aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums. Die wichtigsten Signale der Isomere sind mit Rechtecken markiert.

an olefinischen Protonensignalen bei 5.5 und 5.7 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und eine Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz von 2.4 ppm (**1a**) zu -11.8 ppm, die eindeutig dem Isomer **1b** zugeordnet werden konnten. Verbindung **2a** zeigt die gleiche Photoisomerisierung zu Verbindung **2b**. Die Molekülstruktur von **2b** (Abbildung 2) weist ähnliche Strukturparameter wie bereits bekannte B,N-BNCD-Analoga auf.^[4c,d,5b] Der B,N-Cyclohexadienyrring und der Cyclohexadienyrring in **2b** stehen annähernd senkrecht zum Borata-cyclopropylring.

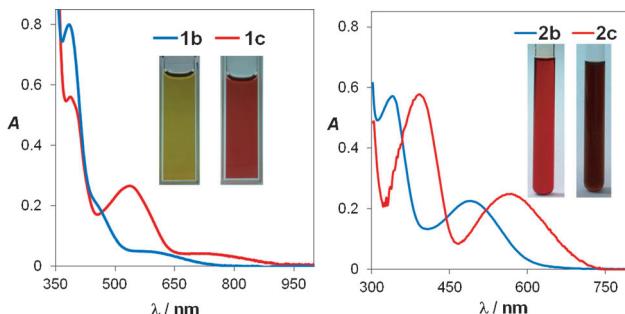


Abbildung 3. UV/Vis-Absorptionsspektren von **1b** und **1c** (links), **2b** und **2c** (rechts) in Toluol (1×10^{-4} M). Einschub: Farbphotographien der Verbindungen **1b**, **1c**, **2b**, und **2c** in Lösung.

1b zu **1c**, und rot zu rotbraun für **2b** zu **2c**. Wie in Abbildung 3 gezeigt, besitzt **1b** eine breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm, während **2b** ein intensives Absorptionssignal bei $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm aufweist, welches Azaboratabisnorcaradiene charakterisiert. Den Grund für die Rotverschiebung der Absorptionsbande von **1b** um ca. 100 nm im Vergleich zu **2b** liefert die BMes₂-Einheit im Rückgrat von **1b**, welche bekanntermaßen die Absorptionsenergie durch π -Konjugation mit dem N,C-chelatisierten Rückgrat absenkt.^[4c] Im Vergleich zu **1b** und **2b** sind die Absorptionsbanden für **1c** (750 nm) und **2c** (580 nm) bathochrom verschoben. DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass das HOMO von **1b** und **2b** auf der Boranorcaradieneinheit lokalisiert ist, während sich das LUMO über das Ph-Imidazolyl(BMes₂)-Rückgrat erstreckt. Die Energieniveaus und die Zusammensetzung von LUMO und LUMO+1 für **1c** und **2c** sind vergleichbar zu denen von **1b** und **2b**. Das HOMO ist dagegen auf der konjugierten B=C-Doppelbindung und der Cyclohexadienyleinheit lokalisiert und erfährt eine Destabilisierung von ca. 0.5 eV gegenüber **1b** und **2b** (Abbildung 4). Auf der Grundlage von

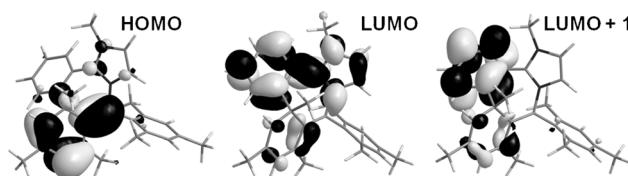


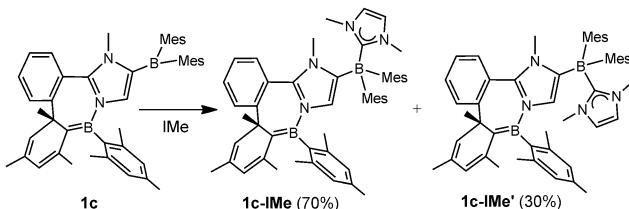
Abbildung 4. HOMO-, LUMO- und LUMO+1-Diagramme von **2c**.

TD-DFT-Rechnungen können die beiden energieärmsten Absorptionsbanden von **1c** und **2c** HOMO→LUMO- und HOMO→LUMO+1-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden. Die Form der berechneten UV/Vis-Spektren von **1c** und **2c** stimmt mit den experimentellen Spektren sehr gut überein, was die vorgeschlagenen Strukturen von **1c** und **2c** zusätzliche bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

1c und **2c** zersetzen sich rasch bei Kontakt mit Luft, da das destabilisierte HOMO sehr leicht durch Sauerstoff oxidiert werden kann. Zudem reagieren **1c** und **2c** mit Wasser und Alkoholen, sind aber stabil gegenüber Diethylamin. Anders als bekannte reaktive A₂C=BR-Verbindungen (A = SiR₃ und SnR₃)^[10] gehen **1c** und **2c** keine [2+2]-Cycloaddi-

tionen mit Benzophenon, Aceton oder Iminoboran *t*BuB=NtBu ein. Mögliche Gründe für die Stabilisierung und Entschirmung des Kohlenstoffatoms (122 ppm) der B=C-Bindungen in **1c** und **2c** sind die sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppe am Boratom, der starke Imidazolyl- σ -Donor und die ausgedehnte π -Konjugation der B=C-Bindung mit den beiden C=C-Bindungen im Cyclohexadienylring. **1c** und **2c** sind seltene Beispiele für R₂C=BR(L)-Verbindungen und stellen nach unseren Recherchen die ersten Beispiele für Alkyldenboraneinheiten^[9–11] als integraler Bestandteil eines ausgedehnten π -konjugierten Systems dar. Dies veranschaulicht die Möglichkeit, Alkyldenboraneinheiten als Bausteine für borhaltige π -konjugierte Materialien einzusetzen.

Verbindung **1c** reagiert mit dem starken σ -Donor 1,3-Bismethylimidazol-2-yliden (IMe) unter Bildung des rotbraunen Addukts **1c-IMe**. Alle Methylgruppen der BMes₂-Einheit in **1c-IMe** weisen eindeutige Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum auf. Ein neues, scharfes Signal bei -12 ppm wurde zusammen mit einer Resonanz bei 32 ppm (B=C-Bindung) im ¹¹B-NMR-Spektrum von **1c-IMe** beobachtet. Dies belegt die ungewöhnliche Reaktion von IMe mit der sterisch anspruchsvollen BMes₂-Einheit^[12] anstelle einer [2+1]-Addition an die B=C-Doppelbindung. Zwei isomere Strukturen von **1c-IMe**, die in Lösung im langsamen Austausch miteinander stehen, konnten aufgrund der abgeschirmten Situation an der BMes₂-Einheit anhand von NMR-Spektren beobachtet werden (Schema 3). DFT-Rechnungen zeigen, dass das Hauptisomer dabei um ca. 8 kJ mol⁻¹ begünstigt ist (siehe Hintergrundinformationen).



Schema 3. Reaktion von **1c** mit IMe.

Die Verbindungen **1c** und **2c** reagieren bei 80°C thermisch zu **1b** bzw. **2b** zurück. Bei höheren Temperaturen (110°C) können die Isomeren **b** vollständig in die Isomeren **a** umgewandelt werden und vollenden damit die bemerkenswerte molekulare Reise von **a**→**b**→**c**→**b**→**a**. Das NHC-Addukt **1c-IMe** ist stabiler gegenüber thermischer Isomerisierung. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **1c-IMe** zu erhalten.

Um weitere Einblicke in den Mechanismus dieser ungewöhnlichen thermischen Isomerisierung zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen an der Modellverbindung **2** durchgeführt. Die thermische Isomerisierung von **2b** zu **2a** folgt dem bekannten Muster, das für ähnliche N,C-chelatisierte BMes₂-Systeme gefunden wurde (siehe Hintergrundinformationen). Auf der Reaktionskoordinate **2c-2b** wurden zwei Übergangszustände und ein Intermediat (**Int**) lokalisiert (Abbildung 5). Die Umlagerung von **2c** zu **Int** ist ein elek-

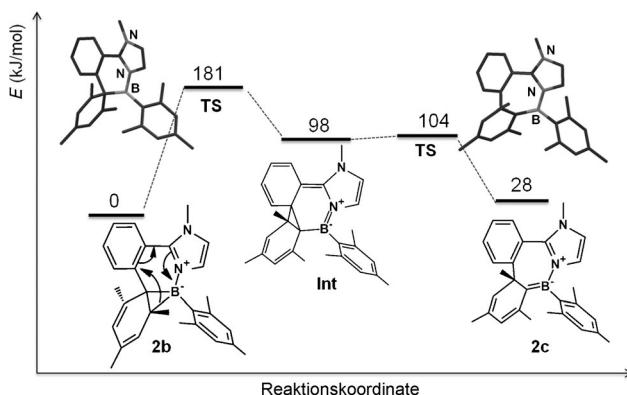
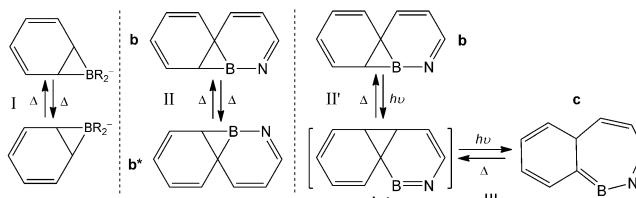


Abbildung 5. Der Gang der thermischen Isomerisierung zwischen Isomer **b** und **c**. Für den vollständigen Isomerisierungsverlauf von **a**, **b** und **c** siehe Hintergrundinformationen.

trocyclischer Ringschluss, vergleichbar mit dem von TPD zu NCD. Interessanterweise kann die Reaktion von **Int** zu **2b** als eine neue Art von „Walk“-Umlagerung beschrieben werden,^[6] in der die Cyclohexadienyleinheit die wandernde Gruppe darstellt (Typ II' in Schema 4). Sigmatrope Umlage-



Schema 4. Die „Walk“-Umlagerung von B-NCD und B,N-BNCD und ihre Rolle in der **b-c**-Isomerisierung.

rungen von B-NCD sind bereits bekannt (Typ I).^[8c] Darüber hinaus wurden 1,5-sigmatrope Umlagerungen mit B,N-Cyclohexadienyl als wandernde Gruppe für einige B,N-BNCD-Verbindungen beobachtet (Typ II).^[4c] Erwähnenswert ist, dass starke Donoren wie z. B. Imidazolyl oder NHC^[5b] Isomer **b** eine besondere thermische Stabilität verleihen und somit die „Walk“-Umlagerung Typ II gehemmt ist, aber eine photochemische Reaktivität zulassen. Die berechneten Übergangszustände und Intermediate für die **2b-2c**-Isomerisierung zeigen eine Änderung der B-N-Bindungsordnung und eine Verringerung der Aromatizität des Imidazolylrings an (Abbildung 4). Die schnellere Photoisomerisierung von **1b** → **1c** im Vergleich zu **2b** → **2c** ist ein Resultat des BMes₂-Substituenten, der die Aromatizität des Imidazolylrings absenkt (siehe Hintergrundinformationen für NICS-Werte).

Wir haben ein neuartiges reversibles und photothermisches Isomerisierungsphänomen beschrieben, an dem drei verschiedene Organoborverbindungen mit charakteristischer Farbigkeit beteiligt sind. Dies belegt die Vielfältigkeit an Isomerisierungen, die B,N-BNCD-Systeme aufweisen können. Das erste Beispiel einer reversiblen Isomerisierung von B,N-BNCD und B,N-BTPD wurde realisiert, und der Mechanismus, der eine „Walk“-Umlagerung um einen B,N-

Cyclohexadienyrring und eine elektrocyclische Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion von B,N-TPD enthält, wurde aufgeklärt. Die σ-Donorfähigkeit und die Aromatizität des Bor gebundenen Heterocycles entscheiden in erster Linie darüber, welcher spezifische Isomerisierungsweg eingeschlagen wird.

Eingegangen am 17. April 2014
Online veröffentlicht am 18. Juni 2014

Stichwörter: Boratanorcaradien · Boratropylen · Organoborverbindungen · Photochromie · Thermochromie

- [1] a) A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4273–4276; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4351–4354; b) Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1584–1596; c) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; d) D. Li, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416–8433; e) C. Reus, S. Weidlich, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12892–12907; f) D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290–2310; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2322–2342.
- [2] a) C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12206–12210; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12372–12376; b) X. Cheng, D. Li, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 880–883.
- [3] a) M. Charlot, L. Porrès, C. D. Entwistle, A. Beeby, T. B. Marder, M. Blanchard-Desce, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 600–606; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585.
- [4] a) A. Iida, S. Saito, T. Sasamori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3760–3764; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3848–3852; b) K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833–2836; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2885–2888; c) Y.-L. Rao, H. Amarne, S.-B. Zhao, T. M. McCormick, S. Martić, Y. Sun, R.-Y. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12898–12900; d) H. Amarne, C. Baik, R. Y. Wang, J. S. Lu, S. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 665–668; e) J. F. Araneda, B. Neue, B. W. E. Piers, M. Parves, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8546–8550; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8674–8678.
- [5] a) J. Bauer, H. Braunschweig, C. Hörl, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2013**, 13396–13401; b) Y.-L. Rao, L. D. Chen, N. J. Mosey, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11026–11034; c) K. Nagura, S. Saito, R. Fröhlich, F. Glorius, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7762–7766; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7882–7886; d) Y.-L. Rao, H. Amarne, L. D. Chen, M. L. Brown, N. J. Mosey, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3407–3410.
- [6] a) W. G. Woods, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 110–112; b) H. Dürr, H. Kober, I. Halberstadt, U. Neu, T. T. Coburn, T. Mitsuhashi, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3818–3819; c) K.-H. Pauly, H. Dürr, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3649–3652; d) A. Kless, M. Nendel, S. Wilsey, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4524–4525; e) O. A. McNamara, A. R. Maguire, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9–40.
- [7] a) A. J. Ashe III, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Al-Tawee, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 513–517; b) A. J. Ashe III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225–3231.
- [8] a) J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2117–2122; b) J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7569–7571; c) J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2149–2155; d) P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogowski, B. E. Babb, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 544–549;

- e) J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafil, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349.
- [9] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; b) B. G. Ramsey, L. M. Isabelle, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 179–182.
- [10] a) P. Paetzold, U. Englert, R. Finger, T. Schmitz, A. Tapper, R. Ziembinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 508–518; b) R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, V. R. S. Ragu, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 781–784; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 759–761; c) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 784–786; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 761–763;
- d) M. Pilz, H. Michel, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 401–402; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 438–439.
- [11] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416–417; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; b) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; c) A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 595–601.
- [12] Für ein seltenes Beispiel einer IMe-Addition an eine (Alkynyl)BMes₂-Einheit siehe: R. Bertermann, H. Braunschweig, C. K. L. Brown, A. Damme, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 97–99.