



Synthese BN-isosterer Verbindungen von Azofarbstoffen durch Ringerweiterung von Borolen mit Aziden**

Holger Braunschweig,* Mehmet Ali Celik, Florian Hupp, Ivo Krummenacher und Lisa Mailänder

Abstract: Wir stellen hier die Ergebnisse unserer Untersuchungen bezüglich des Effekts der *ortho*-Substitution von Arylaziden auf die Ringerweiterung von Borolen, fünfgliedrigen, ungesättigten Borheterocyclen, vor. Die Studien führten zu der Isolierung der ersten 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe, bei denen es sich um leuchtend gelbe Feststoffe handelt. In Lösung stellte sich eines der Derivate, (E)-2-Mesityl-1-(mesityldiazenyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-1,2-azaborinin, als nicht stabil heraus, sondern geht eine Jacobsen-Reaktion zu einem Indazol und einem 1-Hydro-1,2-azaborinin ein. Um den Mechanismus der unerwarteten Bildung der Azo-Azaborinine nachvollziehen zu können und um Rückschlüsse auf die Rolle der *ortho*-Substitution auf den Reaktionsverlauf zu ziehen, wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt.

Das Konzept der Isosterie, das von Langmuir 1919 eingeführt wurde,^[1] liefert weiterhin nützliche Impulse für die Optimierung der chemischen, biologischen und physikalischen Eigenschaften von existierenden Verbindungen, ohne signifikante Änderungen an deren chemischer Struktur vorzunehmen. In der anorganischen Chemie bilden C=C- und B=N-Bindungen ein gut etabliertes Beispiel für zwei isostere Gruppen, was bedeutet, dass sie die gleiche Zahl an Atomen und die gleiche Zahl und Anordnung von Elektronen aufweisen.^[2] Während sich diese Analogie in einer ähnlichen Struktur offenbart, verleiht die polare B-N-Bindung neue chemische und physikalische Eigenschaften. Folglich hat die Aussicht, die gegebenen Eigenschaften von verschiedenen organischen Strukturen durch das teilweise Ersetzen von C₂- durch BN-Einheiten zu modifizieren, zu einem wachsenden Interesse geführt. Infolgedessen sind viele verbesserte und neue Synthesemethoden, besonders für die Synthese von BN-Isosteren von aromatischen Kohlenwasserstoffen, entwickelt worden.^[2b,3] Hinsichtlich des einfachsten Vertreters der Arene, des Benzols, sind verschiedene Routen zu einfach BN-substituierten Derivaten, die im Allgemeinen als Azaborinine bezeichnet werden, beschrieben worden.^[2b] Doch trotz be-

deutender Fortschritte bei ihrer Synthese stellen monocyclische Azaborinine anspruchsvolle Zielevverbindungen dar, und das Substitutionsmuster der verfügbaren Derivate bleibt limitiert. Im Fall des 1,2-Isomers stehen für die einfache Funktionalisierung sowohl am Bor- als auch am Stickstoffatom durch Arbeiten von Liu geeignete Vorstufen zur Verfügung.^[4] Die Einführung von Substituenten, wie beispielsweise Arylgruppen, am Kohlenstoffrückgrat bleibt jedoch schwierig. Nach der Synthese eines 3,6-diarylierten 1,2-Azaborinins durch Taniguchi und Yamaguchi^[5] hat unsere Gruppe vor kurzem neue Zugänge zu Derivaten mit Substituenten am C₄-Gerüst gefunden: a) durch die Rhodium-katalysierte [2+2]/[2+4]-Cycloaddition von Di-*tert*-butyliminoboran mit Alkinen^[6] und b) durch die Ringerweiterung von Borolen mit organischen Aziden.^[7] Die Synthese ausgehend von Borolen, fünfgliedrige ungesättigte Borheterocyclen,^[8] bietet einen einfachen Zugang zu perarylierten 1,2-Azaborininen, die durch andere Methoden nicht zugänglich sind. Aufgrund ihrer ausgeprägten Antiaromatizität^[9] und Lewis-Azidität binden Borole bereitwillig an Nucleophile^[10] und sind zugänglich für Ringerweiterungen,^[7,11] wodurch sich ihre ungünstige 4 π -Elektronendelokalisierung im Ring aufhebt.

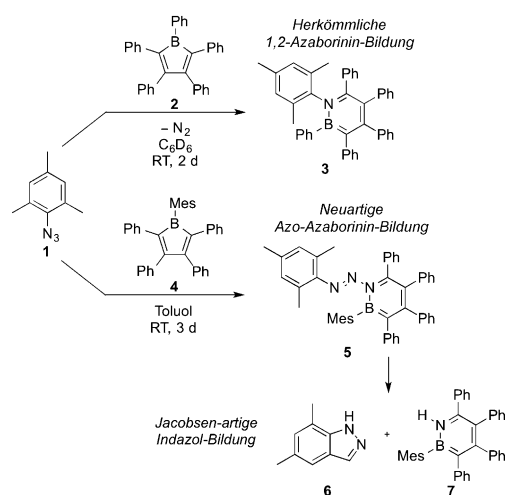
Experimentellen und theoretischen Einblick in den Mechanismus der Borol-Ringerweiterung durch organische Azide lieferte die Gruppe von Martin.^[11f] Basierend auf Dichtefunktionalrechnungen (DFT) wurde eine Koordination des Azids durch das freie Elektronenpaar des α -Stickstoffatoms in das leere p_z-Orbital am Bor als erster Schritt des Prozesses vorgeschlagen. Da organische Azide (R-N₃) mehrere Donorstellen aufweisen,^[12] haben wir uns gefragt, ob sich das Ergebnis der Reaktion durch einen erzwungenen Angriff des terminalen Stickstoffatoms verändern lässt. Wir berichten hier, wie dem Reaktionsverlauf der Ringerweiterung von Borolen mit organischen Aziden durch die systematische Variation des sterischen Anspruchs der Substrate eine neue Richtung gegeben werden kann. Als Produkte dieses neuen Prozesses werden 1,2-Azaborinin-substituierte Azoverbindungen gebildet, bei denen es sich um bislang unbekannte BN-Analoga von Diarylazofarbstoffen handelt.

Um die Komplexierung durch das weniger nucleophile terminale Stickstoffatom zu begünstigen, erschien die Abschirmung des α -N-Atoms durch ein *ortho*-substituiertes Arylazid eine praktikable Strategie zu sein.^[7] Daher haben wir die Reaktivität von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**2**) gegenüber Mesitylazid (**1**) untersucht (Schema 1). Das Produkt (**3**) dieser Umsetzung wurde als farbloser Feststoff in guten Ausbeuten (67 %) erhalten. Das zugehörige ¹¹B-NMR-Signal ($\delta(^{11}\text{B})$: 35.9 ppm) und UV/Vis-Absorptionsmaximum (λ_{max} = 316 nm, ϵ = 19600 L mol⁻¹ cm⁻¹) stimmen mit einer Ringer-

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. A. Celik, F. Hupp, Dr. I. Krummenacher, L. Mailänder
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www-anorganik.ak-braunschweig.chemie.uni-wuerzburg.de/>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500970> zu finden.



Scheme 1. Die beiden möglichen Reaktionspfade für die Reaktion von Mesitylazid mit Borolen.

weiterung und der Bildung eines 1,2-Azaborinins überein.^[7,13] Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte zudem die vorgeschlagene Struktur (Abbildung 1). Trotz der sterischen Abschirmung des α -Stickstoffatoms durch den Mesitylsubstituenten folgt die Reaktion also immer noch dem bekannten Verlauf der 1,2-Azaborinin-Bildung.

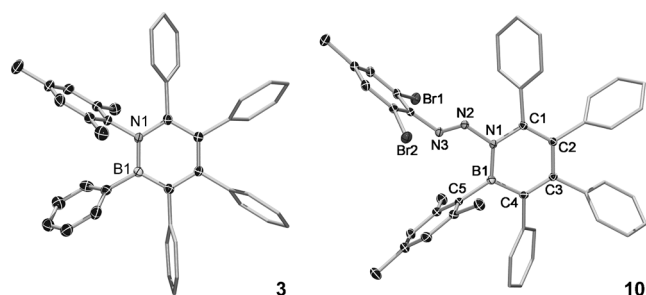


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3** und **10** im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Die Ellipsoide sind auf 50% Wahrscheinlichkeit gesetzt. Die Struktur von **3** kann aufgrund einer Fehlordnung nur als Strukturbeweis dienen und Geometrieparameter können nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **10**: N2–N3 1.241(2), N1–N2 1.435(2), B1–N1 1.443(3), N1–C1 1.396(2), C1–C2 1.373(3), C2–C3 1.443(3), C3–C4 1.384(3), B1–C4 1.525(3); N1–N2–N3 110.2(2), N1–B1–C4 114.3(2), N1–B1–C5 121.8(2), C4–B1–C5 123.4(2), C1–N1–B1 124.3(2), C1–N1–N2 112.6(2), B1–N1–N2 122.7(2).

Um den sterischen Anspruch der Reaktionspartner weiter zu erhöhen, wurde 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**), das einen sperrigen Mesitylrest am Borzentrum trägt, in die Reaktion mit einbezogen. Die Reaktion von Borol **4** mit Mesitylazid (**1**) führt in der Tat zu einem anderen Ergebnis (Schema 1). In diesem Fall wird keine Stickstoffgasentwicklung beobachtet, und ein intensiv gelb gefärbtes Produkt konnte in guten Ausbeuten (53%) isoliert werden, nachdem die Reaktionsmischung für 3 Tage bei RT gerührt wurde. Die Lage des ^{11}B -NMR-Signals ($\delta(^{11}\text{B})$: 35.1 ppm) verändert sich dabei kaum und erscheint in einem Bereich, der typisch für 1,2-Azaborinine ist.^[7,13] Die Einkristallstrukturanalyse be-

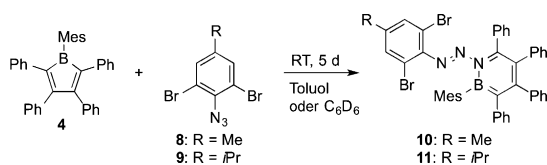
stätigt die Bildung eines 1,2-Azaborinin-Gerüsts (Abbildung S8), bei dem das ehemalige γ -Stickstoffatom in den sechsgliedrigen BN-Heterocyclus einbezogen ist. Interessanterweise bleibt dabei die N_3 -Kette der ursprünglichen Azideinheit intakt. Das bildet einen Kontrast sowohl zu der von unserer Gruppe berichteten Ringerweiterung unter Freisetzung von N_2 ^[7] als auch zu einem Ergebnis der Gruppe um Martin, bei dem der formale Einbau der drei Stickstoffatome des Azides in den fünfgliedrigen Borolring zu einem achtegliedrigen C_4BN_3 -Heterocyclus führte.^[11f]

Bei Verbindung **5** handelt es sich um ein 1-(Arylazo)-substituiertes 1,2-Azaborinin, das auch als Triazen beschrieben werden kann, da es das Motiv $\text{RN}=\text{N}-\text{NR}_2$ beinhaltet. Diese Verbindungen sind nützliche Reagentien für viele Anwendungen in der organischen Synthese^[14] und sind zudem biologisch aktiv.^[15] Verbindung **5** und ihre stabileren Derivate ähneln klassischen Azoverbindungen in vielen ihrer Eigenschaften, zum Beispiel in der charakteristischen optischen Absorption oder im elektrochemischen Verhalten.^[16] Die Analogie der isosterischen Beziehung zwischen 1,2-Azaborininen und Arenen, bei denen eine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung gegen eine isoelektronische $\text{B}=\text{N}$ -Bindung ausgetauscht ist, wird hier verdeutlicht.

Verbindung **5** ist bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil und zersetzt sich in das Indazol **6** und das 1-Hydro-1,2-azaborinin **7** (Schema 1). Die Bildung der beiden Produkte, die durch GC/MS (**6**: m/z 146 [M^+]; **7**: m/z 501 [M^+]), NMR- und UV/Vis-Spektroskopie (Abbildung S1–4) nachgewiesen wurden, geht mit einer C-H-Aktivierung an einer der *ortho*-Methylgruppen am Mesitylrest des Azosubstituenten einher. Dieser Reaktionstyp kann als eine Jacobsen-artige Indazolbildung beschrieben werden, die normalerweise von Diazotestern der allgemeinen Formel „ $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OR}$ “ ausgeht.^[17] Eine ähnliche Reaktivität wurde von Erker bei einem fünfgliedrigen C_2BNP -Heterocyclus beobachtet, bei dem das terminale Stickstoffatom von Mesitylazid auf gleiche Weise in den Ring eingebunden ist.^[18] Außerdem stellte sich bei der Analyse der Daten einer Röntgenstrukturanalyse von **5** im Festkörper heraus, dass die asymmetrische Einheit nicht nur **5** sondern auch etwa 10% der Folgeprodukte **6** und **7** enthält (Abbildung S9).

Um die Folgereaktion des Azo-Azaborinins zu unterbinden, wurden die Methylgruppen in *ortho*-Position am Arylazid durch Bromsubstituenten ersetzt. Die Umsetzungen von 2-Azido-1,3-dibrom-5-methylbenzol (**8**) oder 2-Azido-1,3-dibrom-5-isopropylbenzol (**9**) mit **4** lieferten die stabilen 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe **10** bzw. **11** nach 5 Tagen bei RT in guten Ausbeuten (**10**: 74%, **11**: 61%) (Schema 2). Beide Verbindungen wurden als leuchtend gelbe Feststoffe isoliert und weisen vergleichbare Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 36.6 ppm (**10**) bzw. 36.0 ppm (**11**) auf. Im Unterschied zu **5** waren die 1,2-Azaborinin-substituierten Azofarbstoffe **10** und **11** stabil in Lösung, sogar beim Erhitzen auf 80 °C.

Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von **10** und **11** bestätigten die Bildung der Azo-Azaborinine (Abbildung 1; siehe auch Abbildung S10). Als repräsentatives Beispiel wird im Folgenden die Festkörperstruktur von **10** diskutiert. Alle Bindungslängen und -winkel im 1,2-Azaborinin-Gerüst sind



Schema 2. Synthese der Azofarbstoffe **10** und **11**.

im Einklang mit anderen zuvor beschriebenen Beispielen.^[4a,7,19] Die vormals lineare N₃-Einheit ist nun abgewinkelt (N1-N2-N3 110.2(2)°), und nimmt eine *trans*-Konfiguration mit einer Einfachbindung zwischen N1 und N2 (1.435(2) Å) und einer Doppelbindung zwischen N2 und N3 (1.241(2) Å) an.^[20] Im Fall von **10** und **11** stehen die Aryl- und Azaborininsubstituenten an der Azobrücke in einem Winkel von 83.4(6)° bzw. 80.9(5)° zueinander, während sie bei **5** einen Winkel von nur 48.5(1)° aufweisen (Abbildung S11). Dieser Strukturunterschied könnte ein Grund für die Instabilität von **5** sein. Die räumliche Nähe des β-N-Atoms und eines der *ortho*-Methylprotonen erleichtert wahrscheinlich die C-H-Bindungsaktivierung und die Indazolbildung. Alle Azoverbindungen (**5**, **10** und **11**) liegen in *trans*-Konfiguration vor, die vermutlich wegen der sterischen Überfrachtung durch die sperrigen Substituenten an B1 und N3 begünstigt ist, was auch eine photoinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung unzugänglich macht.^[21] Demzufolge zeigen die entsprechenden ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren nur einen Signalsatz, und es gibt keinen Hinweis auf das *cis*-Isomer.

Die UV/Vis-Spektren von **3**, **10** und **11** sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Absorptionsbande von **10** und **11** bei λ_{max} = 286 nm (**10**: ε = 17707 L mol⁻¹ cm⁻¹, **11**: ε = 22350 L mol⁻¹ cm⁻¹), die dem 1,2-Azaborinin Chromophor zugeordnet werden kann, ist im Vergleich zu **3** (λ_{max}(ε) = 314 nm (19600 L mol⁻¹ cm⁻¹)) leicht zu kleineren Wellenlängen verschoben. **10** und **11** zeigen beide breite Absorptionsmaxima in einem Bereich, der typisch für Arylazoverbindungen in *trans*-Konfiguration ist (**10**: λ_{max}(ε) = 365 nm (4804 L mol⁻¹ cm⁻¹), λ_{max}(ε) = 425 nm (2354 L mol⁻¹ cm⁻¹); **11**: λ_{max} = 366 nm (5988 L mol⁻¹ cm⁻¹), λ_{max}(ε) = 425 nm (2910 L mol⁻¹ cm⁻¹)), jedoch unterscheiden sich die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten deutlich (z. B. 1,2-Dimesityldiazon: λ_{max}(ε) = 328 nm (17500 L mol⁻¹ cm⁻¹), λ_{max}(ε) = 455 nm (850 L mol⁻¹ cm⁻¹)).^[16,21]

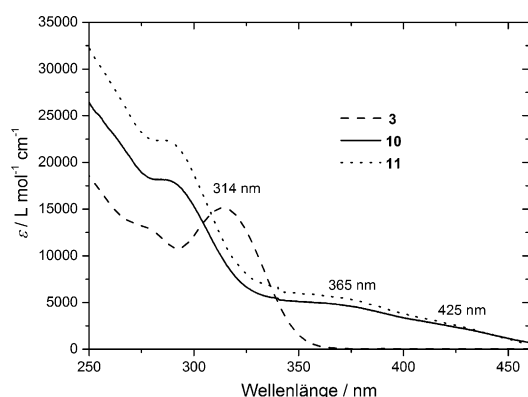


Abbildung 2. UV/Vis-Absorptionsspektren der Lösungen von **3**, **10** und **11** in CH₂Cl₂.

Die Beschreibung von **10** und **11** als BN-Analoga von aromatischen Azoverbindungen ist auch im Einklang mit deren elektrochemischer Charakterisierung (Abbildung S6 und S7). Die cyclovoltammetrischen Daten zeigen eine irreversible Oxidation bei etwa +1.0 V gegen Fc/Fc⁺, die charakteristisch für 1,2-Azaborinine ist,^[22] und eine irreversible Reduktion (**10**: -2.1 V, **11**: -2.0 V, Potentiale gegen Fc/Fc⁺), die einer Reduktion der Azogruppe zugeschrieben werden kann (z. B. Azobenzol, E_{1/2} = -1.81 V gegen Fc/Fc⁺).^[23]

Um den Mechanismus der Azo-Azaborinin-Bildung aufzuklären, haben wir DFT-Rechnungen für die Reaktion zwischen Azid **8** und der Modellverbindung 1-Mesityl-2,3,4,5-tetramethylborol (**R2**) angestellt. Die Rechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP^[24]-Hybridfunktionals durchgeführt. Das berechnete Reaktionsprofil ist in Abbildung 3 gezeigt. Der theoretische Datensatz zeigt, dass der Aufbau des Azo-Azaborinins **P1** durch die Bildung des Addukts **I1** (Abbildung S13), bei dem das Borol **R2** an das terminale N-Atom des Azides bindet, eingeleitet wird. Die berechnete freie Energie von **I1** beträgt 21.7 kcal mol⁻¹. Alle Versuche einen Übergangszustand für die Bildung von **I1** zu lokalisieren schlugen fehl. Ein systematisches Abtasten der Potentialfläche ausgehend von **8** und **R2** nach **I1** zeigte, dass es sich dabei um einen barrierefreien Prozess handelt und dass die Energie in dieser Richtung abnimmt (Abbildung S16). Nach der Lewis-Säure-Base-Adduktbildung durchläuft die Reaktion einen frühen Übergangszustand (**T1**), der dem Intermediat **I1** gleicht und zur Bildung des Azo-Azaborinins **P1** führt. Die berechnete freie Aktivierungsenergie beträgt bezogen auf **I1** 3.7 kcal mol⁻¹ und die gesamte Reaktionsbarriere bezogen auf **8** und **R2** 25.4 kcal mol⁻¹. Die relativ hohe freie Energiebarriere ist im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass sich die Reaktanten nur langsam (nach 3–5 Tagen bei RT) zu den Azo-Azaborininen umsetzen. Die Reaktion ist mit einer freien Energie von 27.2 kcal mol⁻¹ exotherm.

Wir haben auch den Angriff des γ-N-Atoms an das Borzentrum, wie bereits zuvor berichtet,^[11f] in Betracht gezogen. Es konnte jedoch kein Übergangszustand lokalisiert werden, und ein systematisches Abtasten der Potentialfläche ausgehend von **8** und **R2** zum entsprechenden Addukt zeigte, dass die Energie in diese Richtung zunimmt (Abbildung S17). Bei der Geometrieoptimierung dieses Addukts zersetzte es sich wieder in **8** und **R2**. Wir schreiben diesen Unterschied der sterischen Abstoßung zwischen den *ortho*-Bromsubstituenten des Azides und des Mesitylrests am Borol zu, welche die herkömmliche Adduktbildung verhindert.

Um das Bild zu komplettieren, haben wir auch mögliche 1,3-dipolare Cycloadditionen zwischen **8** und **R2** (für Details siehe die Hintergrundinformationen) in Betracht gezogen. Obwohl die (3+2)-Cycloaddition an der B-C-Bindung ein im Vergleich zu **I1** stabileres Addukt (**I2**) ergibt, ist die Energiebarriere (35.3 kcal mol⁻¹) entlang des Reaktionspfades zum Produkt **P2** höher als für die Azo-Azaborinin-Bildung. Ähnlich verhält es sich bei einer weiteren möglichen 1,3-dipolaren Cycloaddition, bei der die Gesamtbarriere des ersten Schritts deutlich höher ist als die für die Azo-Azaborinin-Bildung. Der zuletzt genannte Pfad führt zu den thermodynamisch stabilsten 1,3-Azaborininprodukten **P3** und **P4**. Ihre

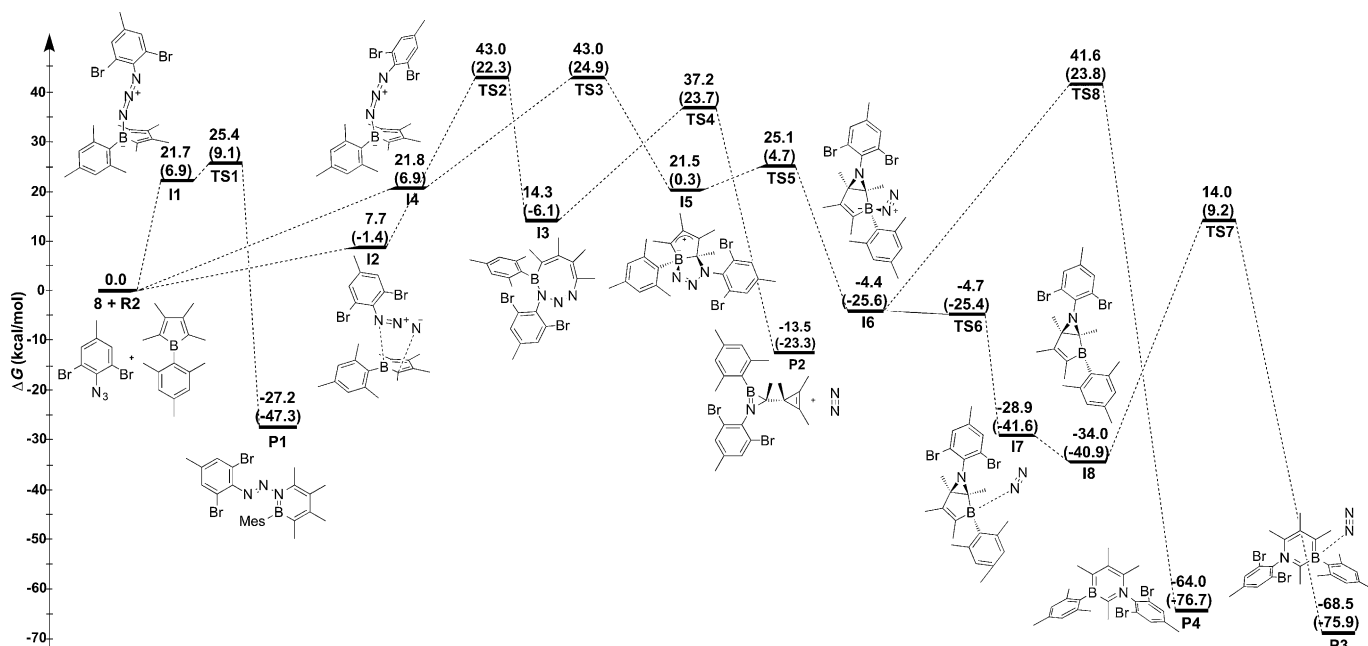


Abbildung 3. Berechnetes Profil der freien Gibbs-Energien [kcal mol^{-1}] der Azo-Azaborinin-Bildung zusammen mit zwei alternativen Reaktionspfaden für mögliche 1,3-dipolare Cycloadditionen auf B3LYP/def2-SVP-Niveau. Die Energien sind in Klammern angegeben.

Bildung ausgehend von **8** und **R2** ist jedoch kinetisch nicht begünstigt. Es ist beachtenswert, dass die 1,3-dipolaren Reaktionen zwischen diesen sterisch stärker gehinderten Substraten nicht zu 1,2-Azaborininen führen.

Zusammenfassend wurden die ersten auf 1,2-Azaborininen-basierenden Azofarbstoffe ausgehend von 1-Mesityl-2,3,4,5-pentaphenylborol (**4**) und verschiedenen *ortho*-substituierten Phenylaziden hergestellt. Die entsprechenden Azo-Azaborinine sind leuchtend gelbe Feststoffe, die für Azofarbstoffe typische UV/Vis-Absorptionsbanden aufweisen. Theoretische Studien zum Mechanismus sprechen dafür, dass die Reaktion über einen neuen Typ der Borol-Ringerweiterung verläuft, deren Schlüsselschritt die Addition des terminalen N-Atoms des Azides an das Lewis-azide Borol ist. Der neue Reaktionspfad rührt von der sterischen Überfrachtung her, die durch die *ortho*-Substituenten an den Arylliganden des Azides und des Borols ausgelöst wird und so die Adduktbildung über das sterisch zugänglichere terminale Stickstoffatom des Azides kinetisch bevorzugt. In der Zukunft werden wir uns mit der Untersuchung der elektronischen Struktur und der chemischen Reaktivität dieser neuen Verbindungsklasse befassen.

Stichwörter: Azoverbindungen · Bor · Heterocyclen · Reaktionsmechanismen · Ringerweiterung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347–6351
Angew. Chem. **2015**, *127*, 6445–6449

- [1] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543–1559.
[2] a) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250; b) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178–6197.

- [3] Ausgewählte Beispiele: a) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076; b) W. E. Piers, M. J. D. Bosdet, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29; c) G. Imamura, C. W. Chang, Y. Nabae, M. Kakimoto, S. Miyata, K. Saiki, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16305–16310; d) X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117–3120; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3199–3202.
[4] a) A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4905–4908; b) A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973–977; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991–995; c) E. R. Abbey, A. N. Lamm, A. W. Baggett, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12908–12913.
[5] T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2010**, *29*, 5732–5735.
[6] a) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177–10180; b) H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3568–3572.
[7] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
[8] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler in *Advances in Organometallic Chemistry*, **Vol. 61** (Hrsg.: A. F. Hill, M. J. Fink), Academic Press, New York, **2013**, S. 1–53.
[9] a) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; b) J. Koehler, S. Lindenmeier, I. Fischer, H. Braunschweig, T. Kupfer, D. Gamon, C.-W. Chiu, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 636–641.
[10] a) 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; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14292–14304; c) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Groß, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1525–1530.

- [11] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349; c) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132–5139; d) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216; e) A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814–1818; f) S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726; g) H. F. Bettinger, M. Müller, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 97–103; h) K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1869–1875.
- [12] a) S. Chiba, *Synlett* **2012**, 21–44; b) S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320–5374.
- [13] a) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626–5629; b) A. J. Ashe III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413–5418.
- [14] a) R. Wang, J. R. Falck, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 1029–1034; b) W. Li, M. Beller, X.-F. Wu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9513–9516; c) N. Jung, B. Stanek, S. Gräble, M. Nieger, S. Bräse, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1112–1115.
- [15] F. Marchesi, M. Turriziani, G. Tortorelli, G. Avvisati, F. Torino, L. De Vecchis, *Pharmacol. Res.* **2007**, *56*, 275–287.
- [16] P. H. Gore, O. H. Wheeler, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3295–3298.
- [17] a) R. Huisgen, H. Nakaten, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 586, 84–109; b) P. Jacobson, L. Huber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 660–671; c) R. Huisgen, K. Bast, *Org. Synth.* **1962**, *42*, 69–72.
- [18] A. Stute, L. Heletta, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739–11741.
- [19] a) E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7250–7252; b) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2008**, *27*, 1345–1347.
- [20] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [21] H. Rau, S. Yu-Quan, *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, *42*, 321–327.
- [22] A. Chrostowska, S. Xu, A. N. Lamm, A. Mazière, C. D. Weber, A. Dargelos, P. Baylère, A. Graciaa, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10279–10285.
- [23] a) $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = \text{ca. } 0.4 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl in CH_3CN , siehe: N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910; b) J. L. Sadler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1979–1989.
- [24] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

Eingegangen am 2. Februar 2015

Online veröffentlicht am 25. März 2015