

Chemie frustrierter Lewis-Paare: Entwicklung und Perspektiven

Douglas W. Stephan* und Gerhard Erker*

Stichwörter:

Aktivierung kleiner Moleküle ·
Frustrierte Lewis-Paare ·
Kooperative Reaktionen ·
Metallfreie Hydrierungen

In memoriam Michael Lappert

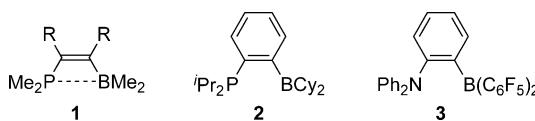


Der Begriff „frustrierte Lewis-Paare“ (FLPs) bezeichnet Kombinationen von Lewis-Säuren und Lewis-Basen in Lösung, die aufgrund sterischer oder elektronischer Faktoren an der Bildung eines stabilen Addukts gehindert werden. Die verbleibende Lewis-Azidität und -Basizität ermöglicht den Zugang zu neuen kooperativen Reaktionen mit zugesetzten Substraten. Die Fixierung und Aktivierung von kleinen Molekülen durch FLPs führte zur Entdeckung einer Vielzahl von neuen Reaktionen und ungewöhnlichen Reaktionswegen. Die Aktivierung von Diwasserstoff und die anschließende Umsetzung in metallfreien katalytischen Hydrierungsreaktionen ist ein häufig beobachtetes Merkmal von FLPs. In diesem Aufsatz wird der aktuelle Stand dieses jungen Forschungsgebietes der Chemie beschrieben und die zukünftige Ausrichtung des sich rasch weiterentwickelnden Konzepts der frustrierten Lewis-Paare betrachtet.

1. Einleitung

Lewis-Säuren und Lewis-Basen bilden in der Regel stabile Addukte miteinander. Dieses typische Verhalten von Elektronenpaar-Akzeptoren und -Donoren beschrieb Gilbert N. Lewis im Jahr 1923.^[1] Gleichzeitig zog er die Analogie zu der Neutralisationsreaktion von H_3O^+ - und OH^- -Ionen in der klassischen Brønsted-Säure/Base-Chemie.^[2] Die Addukte von Lewis-Paaren (z. B. Amminboran $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$ aus $0.5\text{B}_2\text{H}_6$ und NH_3)^[3] weisen ein Reaktionsverhalten auf, das von dem ihrer isolierten Ausgangsverbindungen völlig verschieden ist.

Schon früh wurde beobachtet, dass nicht alle Kombinationen von Lewis-Säuren und -Basen zur Bildung von stabilen Addukten führen. So beschrieben H. C. Brown et al. im Jahr 1942, dass Lutidin zwar ein Addukt mit BF_3 , nicht aber mit dem weniger elektrophilen und sterisch anspruchsvollerem $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ bildet.^[4] Außerdem berichtete Wittig von 1,2-Additionen des Paars $\text{PPh}_3/\text{BPh}_3$ an in situ generiertes Arin und der Addition von $[\text{CPh}_3]/\text{BPh}_3$ an Butadien.^[5] Diese Beispiele demonstrierten, dass sterisch anspruchsvolle Lewis-Paare die Adduktbildung umgehen können und stattdessen für die Durchführung ungewöhnlicher Reaktionen zur Verfügung stehen. Mehrfach wurde auch über die intramolekulare Anordnung von Lewis-Säure/Base-Paare berichtet (z. B. Schema 1). Einige dieser Systeme (**1**, **2**) wurden als ambiphile



Schema 1. Moleküle mit Lewis-Säure- und Lewis-Base-Funktion.
Cy = Cyclohexyl.

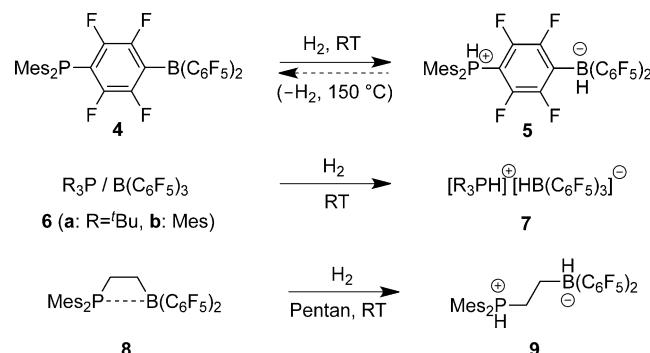
Liganden in der Koordinationschemie von Metallzentren verwendet,^[6] während das System **3** mit unterschiedlichen polaren Reagentien (HCl , H_2O , LiH) umgesetzt werden konnte.^[7]

Die Entdeckung von Stephan und Mitarbeitern, dass das intramolekulare Lewis-Säure/Lewis-Base-Paar **4** in der Lage

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6499
2. Wasserstoffsplaltung und metallfreie Hydrierung	6500
3. Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung	6508
4. FLP-Chemie von CO_2, SO_2 und N_2O	6511
5. CO-Reduktion	6514
6. Neue kooperative FLP-Reaktionen	6515
7. Übergangsmetall-FLPs	6519
8. FLP-Additionsreaktionen	6524
9. Neue Lewis-Säuren in der FLP-Chemie	6532
10. Schlussfolgerungen	6536

ist, schon bei 25°C das Wasserstoffmolekül heterolytisch zu spalten (Schema 2),^[8] setzte eine umfangreiche Entwicklung zur Chemie von kooperativen Reaktionen von Lewis-Säuren und -Basen in Gang. Anschließend konnte Stephan weiterhin zeigen, dass Kombinationen von sterisch anspruchsvollen



Schema 2. Erste Beispiele für die H_2 -Aktivierung durch FLPs.
Mes = Mesityl.

[*] Prof. Dr. D. W. Stephan

Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George St, Toronto, Ontario M5S3H6 (Kanada)
E-Mail: dstephan@chem.utoronto.ca

Prof. Dr. G. Erker
Organisch Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität
48149 Münster, Corrensstraße 40 (Deutschland)
E-Mail: erker@uni-muenster.de

Phosphanen mit $B(C_6F_5)_3$ intermolekulare Systeme darstellen, die ebenfalls H_2 spalten können. Als Produkt dieser Reaktion werden die entsprechenden Phosphonium/Hydridoborat-Salze **7** erhalten.^[9] Erker et al. berichteten von dem intramolekularen Ethylen-verbrückten Phosphan/Boran-Lewis-Paar **8**, das ebenfalls ein hoch reaktives nichtmetallisches System für die Aktivierung von Diwasserstoff darstellt.^[10]

Diese drei Berichte markieren den Beginn der beachtenswert schnellen Entwicklung einer neuen Chemie, die von der Kombination einer sperrigen Lewis-Base mit einer sperrigen, hinreichend elektrophilen Lewis-Säure ausgeht. Derartige Kombinationen von Lewis-Säure/Base-Funktionen wurden als „frustrierte Lewis-Paare“ (FLPs) bezeichnet.^[11] Diese gehen nicht die klassische Neutralisationsreaktion ein, sondern reagieren stattdessen kooperativ z. B. unter heterolytischer Spaltung der stabilen H-H-Bindung. Auf diese Weise bewirken FLPs eine Reaktion, die normalerweise der Chemie von Übergangsmetalloberflächen oder homogenen Übergangsmetallkomplexen zugeordnet wird.^[12]

Diese Entdeckung geriet schnell in das Blickfeld von theoretischen Chemikern.^[13] Obwohl im Detail einige Unterschiede zu bemerken sind, beinhalten die meisten theoretischen Studien eine Beschreibung, die eine konzertierte H-H-Bindungsspaltung unter Bildung der $[PH]^{+}$ - und $[HB]^{-}$ -Einheiten beinhaltet. Viele intramolekulare FLPs bilden schwache interne Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen aus und – den theoretischen Studien nach zu urteilen – reagieren üblicherweise ausgehend von einer leicht zugänglichen offenen Konformation. Im Gegensatz dazu reagieren intermolekulare FLPs anscheinend mit Diwasserstoff über einen „Begegnungskomplex“, in dem die Säure- und Base-Funktionen über Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Die thermodynamischen und kinetischen Parameter dieser FLP/Wasserstoff-Reaktion wurden kürzlich in experimentellen Studien bestimmt. Die Reaktionsenthalpie der exothermen H_2 -Spaltung durch das intramolekulare FLP **8** unter Bildung der zwitterionischen Verbindung **9** bestimmten Autrey et al. mittels Reaktionskalorimetrie zu $\Delta H_r = -7.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[14] Hierbei ergab sich die Wasserstoffaktivierung durch das FLP **8** als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der durch **8** katalysierten Hydrierreaktion von Iminen. Die Geschwindigkeitskonstante

zweiter Ordnung der Wasserstoffspaltungsreaktion **8** + $H_2 \rightarrow$ **9** wurde bei 295 K als $k_r = 0.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.^[14]

Das Gebiet der FLP-Chemie ist seit 2006 enorm gewachsen. Die Aktivierung von Diwasserstoff führte schnell zur Entwicklung von metallfreien FLP-katalysierten Hydrierungsreaktionen. Die zügige Erweiterung des FLP-Konzepts in den folgenden Jahren war auch eine Folge der großen Vielseitigkeit der kooperativen Reaktionen von FLPs mit einer Vielfalt an anderen Substraten, die zur Fixierung und Aktivierung kleiner Moleküle führten. Reaktionen in der FLP-Chemie sind üblicherweise experimentell einfach durchzuführen und eröffnen die Möglichkeit der Entdeckung von neuen Reaktionen und Reaktionspfaden aufgrund der kooperativen Reaktivität von Lewis-Säure und Lewis-Base-Funktionen.

Die ersten Schritte der grundlegenden Entwicklung dieses Konzepts beschrieben wir bereits in unserem Aufsatz in der *Angewandten Chemie* im Jahr 2010.^[15] In der Zwischenzeit sind weitere Zusammenfassungen zu ausgewählten Aspekten der FLP-Chemie erschienen.^[16] Zusätzlich befassen sich zwei zusammenhängende Bände von *Topics of Current Chemistry*,^[17] mehrere spezifische Hefte von Fachzeitschriften^[18] sowie auch internationale Symposia mit diesem Thema. In diesem Aufsatz skizzieren wir einige der wichtigsten Entwicklungen, die die FLP-Chemie in den vergangenen Jahren genommen hat, und versuchen einen Ausblick über die zukünftige Richtung dieses noch jungen Gebiets der Chemie zu geben.

2. Wasserstoffspaltung und metallfreie Hydrierung

Die Fähigkeit vieler inter- und intramolekularer FLPs, das Wasserstoffmolekül heterolytisch zu spalten, führte zur Entwicklung von verschiedenen Protokollen für metallfreie katalytische Hydrierungsprozesse von unterschiedlichen ungesättigten organischen Substraten. Zu Anfang bedeutete dies hauptsächlich die Hydrierung von sperrigen Iminen,^[16f, 19] dann jedoch wurde dieses Protokoll rasch um die Reduktion von Enaminen^[20] und Silylenolethern^[21] erweitert. Die Reaktionen dieser elektronenreichen organischen Substrate verlaufen über eine initierende Protonierung, die zur Bildung eines Iminium-Intermediats führt, welches schließlich



Douglas W. Stephan wurde 1980 an der University of Western Ontario promoviert, war bis 1982 NATO Postdoctoral Fellow in Harvard (R. H. Holm) und wurde dann Assistant Professor an der University of Windsor, wo er 1992 zum University Professor aufstieg. Seit 2008 ist er Inhaber des Canada Research Chair und Professor an der University of Toronto. Seine Arbeiten wurden mit einer Reihe von Preisen bedacht, darunter der Humboldt-Forschungspreis, dem Ludwig Mond-Preis, dem Applied Catalysis Award und dem Ciapetta Lectureship Award. Außerdem wurde er zum Fellow of the Royal Societies of Canada und London sowie zum korrespondierenden Mitglied der NRW Akademie der Wissenschaften und der Künste ernannt.

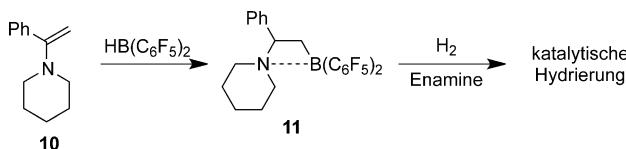


Gerhard Erker wurde 1973 an der Universität Bochum promoviert und habilitierte sich 1981. Er war Heisenberg-Stipendiat am MPI für Kohlenforschung in Mülheim, bevor er 1985 auf eine C3-Professur an die Universität Würzburg und 1990 auf eine C4-Professur an die Universität Münster berufen wurde. 2000/2001 war er Präsident der GDCh und von 2002–2008 Mitglied des DFG-Senats. Er erhielt eine Reihe von Auszeichnungen, darunter den Krupp-Preis (1986), den Otto Bayer-Preis (1995), die Adolf von Baeyer-Denkünze (2009) und die Werner Heisenberg-Medaille (2011). Er ist Mitglied der NRW Akademie der Wissenschaften und der Künste und der Nationalen Akademie der Wissenschaften Leopoldina.

durch die Hydridoborat-Funktion des FLP-H₂-Addukts reduziert wird. Dieser Aspekt ist in der Literatur bereits ausgiebig behandelt worden^[16c,h,22] und wird daher in diesem Aufsatz nicht weiter ausgeführt.

Durch die Verwendung von Phosphiten wurde der Einfluss der Lewis-Säure-Donoren auf die H₂-Aktivierung geprüft.^[23] Obwohl P(O-2,4-'Bu₂C₆H₃)₃ und P(O-2,6-Me₂C₆H₃)₃ zusammen mit B(C₆F₅)₃ ein FLP bilden, reagieren diese Kombinationen nicht mit H₂. Auch die basischeren Verbindungen 'Bu₂POR (R = Ph; 2,6-Me₂C₆H₃) und 'Bu₂PCl bilden mit B(C₆F₅)₃ FLPs, die ebenfalls nicht mit H₂ reagieren. Die Mischung aus B(OC₆F₅)₃ und P'Bu₃ ist ein FLP, das mit H₂ zu [HP'Bu₃][B(OC₆F₅)₄] reagiert, das Produkt einer Wasserstoff-Aktivierung und eines Substituentenaustauschs am Boratom. Boronsäureester wie (C₆H₄O)₂BC₆F₅, (C₆H₃FO)₂BC₆F₅ und (C₆F₄O)₂BC₆F₅ und Borsäureester wie B(OC₆H₅(CF₃)₂)₃, B(OC₆H₂F₃)₃ und B(OC₆H₄CF₃)₃ bilden mit 'Bu₃P oder Mes₃P FLPs, die aber keine Reaktion mit H₂ eingehen. Zusammenfassend lässt dies vermuten, dass eine hinreichende Kombination von Lewis-Azidität und -Basizität für die Spaltung von H₂ erforderlich ist.^[23]

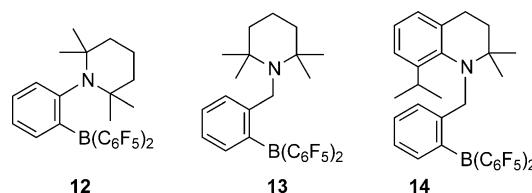
Während zunächst hauptsächlich P/B-FLPs untersucht worden sind, wurde das Konzept der FLPs im Laufe der Zeit um eine Anzahl von N/B-FLP-Systemen erweitert. Wang et al. schlugen verschiedene Adamantan-stämmige, N/B-beinhaltende Gerüste als mögliches FLP-Design vor.^[24] Erker et al. berichteten, dass vicinale intramolekulare N/B-FLPs^[25] durch eine Hydroborierungsreaktion von Enaminen mit Piers' Boran^[26] leicht zugänglich sind. Viele dieser Systeme besitzen eine ähnliche Reaktivität und ähnliche Eigenschaften wie die P/B-FLP-Analoga, allerdings zeigen sie oft eine geringere Tendenz zur Aktivierung von H₂. Trotzdem spalten einige N/B-Systeme Diwasserstoff, wie z.B. Verbindung **11**, und dienen als aktive metallfreie Hydrierkatalysatoren (Schema 3).



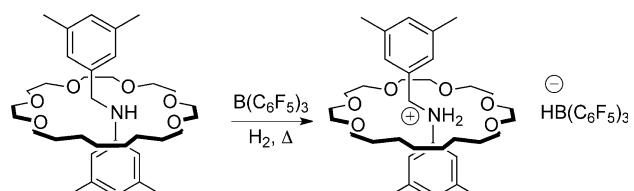
Schema 3. Vicinale N/B-FLPs: Bildung und H₂-Spaltung.

Repo et al.^[27] untersuchten das von Piers entwickelte N/B-System **3** (Schema 1) und zeigten, dass es in ein wasserstoffaktivierendes System umgewandelt werden kann, wenn die schwache Basen-Komponente NPh₂ formal gegen ein Lewis-basisches Alkylamin ausgetauscht wird. Die Verbindungen **12–14** (Schema 4) spalten Diwasserstoff unter milden Reaktionsbedingungen. Sie dienten zudem als aktive Katalysatoren für die Hydrierung von Iminen bei erhöhten Temperaturen ($\approx 100^\circ\text{C}$).

In ähnlichen Arbeiten nutzten Berke et al.^[28] Tetramethylpiperidin/RB(C₆F₅)₂-Paare zur Aktivierung von Wasserstoff. Das System mit R = C₆F₅ scheint zur irreversiblen Spaltung von H₂ zu führen. Die Verwendung des weniger Lewis-sauren (Cyclohexyl)B(C₆F₅)₂ führt dagegen bei erhöhter Temperatur zur reversiblen Spaltung von H₂.



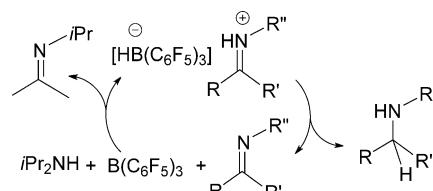
Schema 4. Intramolekulare Amin/Boran-FLPs.



Schema 5. Ein Rotaxan-stämmiges intermolekulares N/B-FLP.

Die Einbindung eines sekundären Amins in ein Rotaxangerüst ist eine alternative Strategie zur Erzeugung von sterischer Hinderung. In Verbindung mit der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ aktiviert das System Diwasserstoff (Schema 5).^[29]

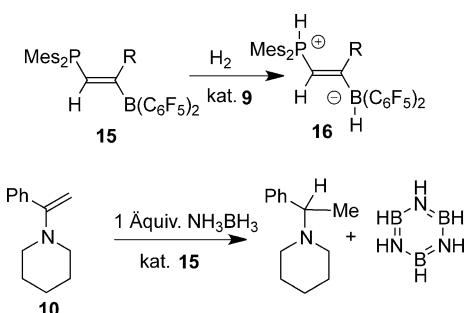
Um selektive Übergangsmetallkatalysatoren für Hydrierungsreaktionen zu entwickeln, wurde die Transferhydrierung durch Wasserstoff-freisetzende Substrate in Abwesenheit von Diwasserstoff genutzt.^[30] Es ist bekannt, dass B(C₆F₅)₃ Hydrid-Ionen von der α -Position zum Stickstoff eines Amins abstrahieren kann.^[31] Stephan et al.^[32] beobachteten, dass sekundäre Amine zur Racemisierung neigen, wenn sie mit der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ versetzt werden. Basierend auf dieser Beobachtung entwickelten sie mit Diisopropylamin als Wasserstoffquelle ein Protokoll zur B(C₆F₅)₃-katalysierten Transferhydrierung von Iminen, Enaminen, Chinolinen und Aziridinen (Schema 6).



Schema 6. FLP-katalysierte Transferhydrierung.

Ein zweites Beispiel einer Transferhydrierung wurde für das ungesättigte intramolekulare FLP Mes₂PCH=CM₂B(C₆F₅)₂ (**15**) berichtet. Interessanterweise kann dieses FLP alleine Diwasserstoff nicht aktivieren. Die Zugabe einer katalytischen Menge an Mes₂PHCH₂CH₂BH(C₆F₅)₂ (**9**) ermöglichte jedoch die Reaktion zu Mes₂PHCH=CM₂BH(C₆F₅)₂ (**16**) (Schema 7).^[20] Mit Amminboran als H₂-Quelle wurde **15** (16 Mol-%) als effektiver Katalysator bei der Transferhydrierung des Enamins PhNC₅H₁₀C=CH₂ (**10**) eingesetzt. Man erhielt das entsprechende tertiäre Amin und Borazin (Schema 7).

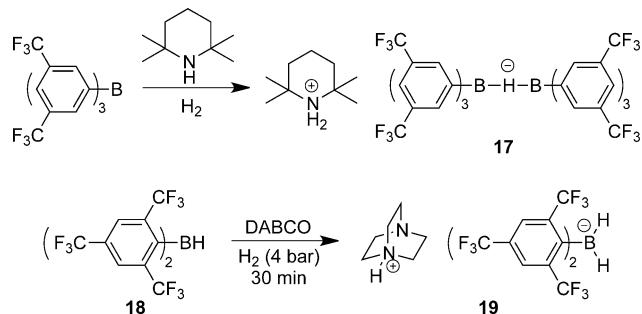
Zur Verknüpfung der Lewis-Base/Lewis-Säure-Paare PR₂/B(C₆F₅)₂ wurde eine Vielzahl neuer Molekülgerüste



Schema 7. Andere FLP-katalysierte Transferhydrierungsreaktionen.

verwendet, um intramolekulare FLPs für die Spaltung von H_2 zu erhalten. So wurden z.B. ein Paracyclophan-basiertes Molekülgerüst^[33] und ein Calixaren-stämmiges intramolekulares, zweifach P/B-substituiertes FLP beschrieben, die H_2 spalten.^[34]

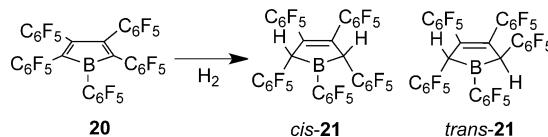
Für die H_2 -Aktivierung und Katalyse wurden verschiedene neue Bor-Lewis-Säuren verwendet. Die O'Hare-Gruppe verwendete z.B. Tris(2,2',2"-perfluorobiphenyl)-boran,^[35] Ashley et al.^[36] nutzten Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]boran in Kombination mit Tetramethylpiperidin für die Aktivierung von Diwasserstoff. Wang und Mitarbeiter^[37] berichteten über das verwandte Bis[(2,4,6-trifluormethyl)phenyl]boran **18**, welches zusammen mit der Lewis-Base DABCO in einer vermutlich konzertierten Reaktion leicht Diwasserstoff spaltet, was zur Bildung des Salzes **19** führt (Schema 8).



Schema 8. Die Variation von Bor-Lewis-Säuren in wasserstoffspaltenden FLPs. DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Einen seltenen Fall einer $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -vermittelten Reduktion einer aromatischen Carbonylverbindung mit H_2 beschrieben Repo et al.^[38] Bei 110°C wurde Benzaldehyd reduziert; es konnte nach wässriger Aufarbeitung eine Ausbeute an Benzylalkohol von 29% erhalten werden. Benzophenon wurde unter diesen Reaktionsbedingungen anscheinend zu Diphenylcarbinol reduziert, das offenbar direkt in einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit dem Lösungsmittel Toluol zum schließlich gefundenen Triarylmethan-Produkt weiterreagierte.

Ein Lewis-saures Borol reagierte sogar in der Abwesenheit einer Lewis-Base mit H_2 . Piers' Borol **20** (Schema 9) reagierte unter Normalbedingungen in einer Wasserstoffatmosphäre zu einer Mischung der *cis*- und *trans*-Dihydro-

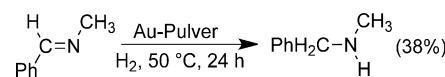


Schema 9. Piers' Borol reagiert mit Diwasserstoff.

borolverbindungen **21**. Der Mechanismus dieser Reaktion^[39] wurde aufgeklärt. Dieser lässt vermuten, dass eine ähnliche B/H₂-Wechselwirkung auch für den Mechanismus der H_2 -Aktivierung von FLPs von Bedeutung sein könnte.

Ashley et al.^[40] publizierten eine interessante elektrochemische Studie, in der sie das intermolekulare FLP ' $\text{Bu}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ' nutzten, um Wasserstoff heterolytisch zu spalten. Anschließend fand eine elektrochemische Oxidation des Borhydrid-Anions mit erheblich verringerter Überspannung statt. Dies bewirkt die formale Umwandlung von H_2 zu zwei Protonen und zwei Elektronen – ein Reaktionsschema, das an die Umwandlung von H_2 durch Hydrogenase-Enzyme erinnert.^[41]

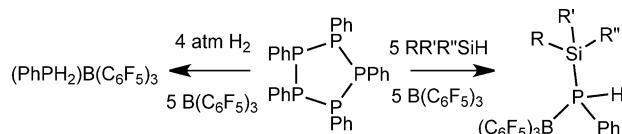
In einer interessanten Erweiterung des FLP-Konzepts auf die heterogene Katalyse konnte festgestellt werden, dass reine Goldoberflächen inert gegenüber H_2 sind. Allerdings scheint die Kombination mit Imin- oder Nitril-Lewis-Basen zu einer FLP-ähnlichen Situation zu führen. Diese bewirkt die Aktivierung von Diwasserstoff und führt schließlich zur Reduktion der Imine zu den entsprechenden gesättigten Amin-Produkten (Schema 10).^[42] Diese interessante Studie weist auf die Möglichkeit hin, aktive Metallooberflächen in die FLP-Chemie einzubinden.



Schema 10. Eine FLP-Reaktion an einer Goldoberfläche.

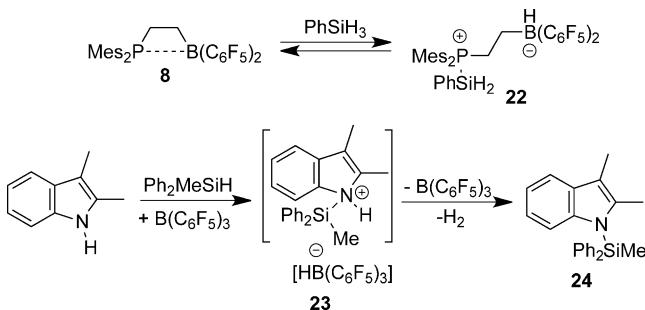
Silane agieren oftmals wie ein aktiviertes Wasserstoff-Analogon. In diesem Zusammenhang zeigten Stephan et al., dass H_2 , R_3SiH oder R_2SiH_2 in der Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit P_5Ph_5 reagieren. Dabei erfolgt eine Hydrierung oder Hydrosilylierung der P-P-Einfachbindung unter Bildung der Phosphan-Boran-Addukte $(\text{PhPH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $((\text{R}_3\text{Si})\text{PhPH})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $((\text{R}_2\text{SiH})\text{PhPH})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in exzellenten Ausbeuten (Schema 11).^[43]

Nikonov und Mitarbeiter^[44] zeigten, dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ einen H/D-Austausch zwischen Diwasserstoff und verschiedenen Si-D-Silanen induziert. Das Boran wurde unter diesen Reaktionsbedingungen zunächst in Piers' Boran $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$



Schema 11. Boran-induzierter reduktiver P-P-Bindungsbruch.

überführt. Diese Spezies war anschließend für den tatsächlichen Austausch verantwortlich. Eine verwandte Studie von Erker und Oestreich^[45] zeigte, dass das intramolekulare P/B-FLP **8** Silane heterolytisch spaltet, wobei die entsprechenden Silylphosphonium/Hydridoborat-Zwitterionen gebildet werden. So wird z.B. Verbindung **22** reversibel aus **8** und PhSiH₃ gebildet (Schema 12).



Schema 12. Bildung eines Silylium-haltigen FLP-Systems.

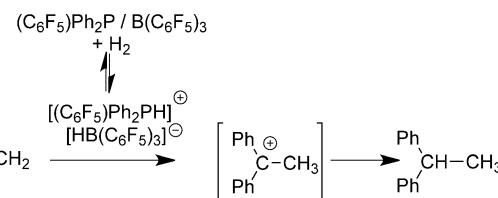
Kürzlich berichteten Paradis und Mitarbeiter^[46] über die B(C₆F₅)₃-katalysierte dehydrierende Kupplung von sekundären Aminen und Silanen. Diese Reaktionen verlaufen vermutlich über reaktive Silylammonium/Hydridoborat-Ionenpaare. Die anschließende Eliminierung von H₂ führt zur Bildung der N-silylierten Produkte und der Rückbildung des Boran-Katalysators (Schema 12).

In den folgenden Abschnitten werden vier spezifische Gebiete der Wasserstoffspaltung und Hydrierung durch FLPs diskutiert, von denen wir annehmen, dass sie wichtige Entwicklungsstufen der FLP-Chemie darstellen und für zukünftige Entwicklungen von besonderer Bedeutung sind.

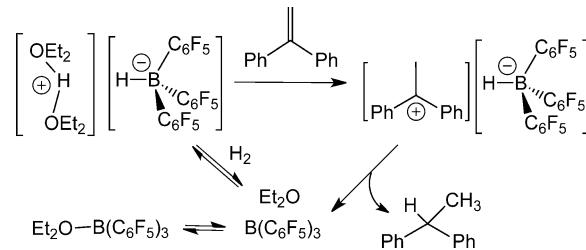
2.1. Hydrierung von nicht-funktionalisierten Alkenen und Alkinen

Es wurde berichtet, dass das intermolekulare FLP (C₆F₅)Ph₂P/B(C₆F₅)₃ Diwasserstoff bei tiefen Temperaturen (< -60°C) reversibel aktiviert. Das resultierende [(C₆F₅)Ph₂PH]⁺-Phosphoniumion ist Brønsted-sauer und protoniert in Konsequenz eine Anzahl von Alkenen, wodurch substituierte tertiäre, benzyliche oder allylische Carbenium-Ionen generiert werden. Diese unterliegen einer nachfolgenden Hydrid-Übertragung vom Hydridoborat-Anion. Obwohl dies die katalytische Hydrierung nur für ein begrenztes Feld an Substraten ermöglicht, stellt es dennoch einen bedeutenden Schritt zur Entwicklung der FLP-Hydrierung von nicht-funktionalisierten Alkenen dar (Schema 13).^[33b, 47]

Obwohl das Intermediat [H(OEt₂)₂][HB(C₆F₅)₃] nie spektroskopisch beobachtet wurde, konnte die Aktivierung von Diwasserstoff durch die Kombination von Ether und B(C₆F₅)₃ mittels Austausch von HD zu H₂ und D₂ demonstriert werden.^[48] Außerdem kann dieses FLP Ph₂C=CH₂ katalytisch hydrieren (Schema 14). Theoretische Studien führten zum Vorschlag einer In-situ-Stabilisierung des protonierten Ethermoleküls durch ein zweites Äquivalent an Ether.

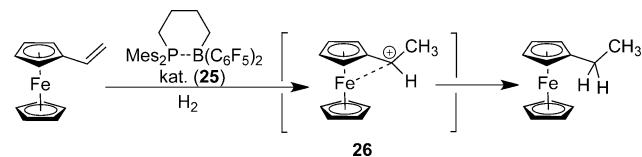


Schema 13. FLP-Hydrierung mittels benzylischem Kation.



Schema 14. Hydrierung mit dem Ether/Boran-FLP.

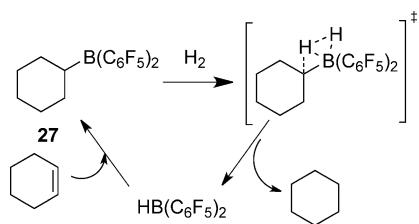
Vor kurzem wurde gezeigt, dass das intramolekulare FLP Mes₂P(CH₂)₄B(C₆F₅)₂ (**25**) die Hydrierung von Vinylferrocen zu Ethylferrocen katalysiert. Hierbei wird das intermedial gebildete 1-Ferrocenylethyl-Kation **26** durch das Borhydrid des H₂-Aktivierungsproduktes von **25** abgefangen (Schema 15).^[49]



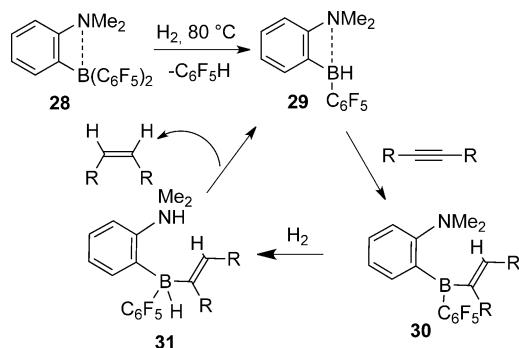
Schema 15. Hydrierung von Vinylferrocen.

Unter harschen Reaktionsbedingungen (20 Mol-% Boran, 140°C, 72–120 h Reaktionszeit) konnte eine Anzahl nicht-funktionalisierter Olefine mit katalytischen Mengen von Piers' Boran HB(C₆F₅)₂ hydriert werden. Diese Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über eine anfängliche Hydrierung des Alkens (z.B. von Cyclohexen zu **27**) durch HB(C₆F₅)₂ gefolgt von einer σ-Bindungs-Metathese mit Diwasserstoff. Dabei wird das Alkan freigesetzt und Piers' Boran zurückgebildet. Die Reaktion von **27** mit H₂ ist DFT-Rechnungen zufolge eine Reaktion zweiter Ordnung, erster Ordnung in **27** und erster Ordnung in H₂. Die Rechnungen weisen auf einen leicht unsymmetrischen Übergangszustand hin (Schema 16).^[50] Versuche zur Reduktion von Ketonen zeigten, dass diese Kombinationen zu reaktiv sind und somit eine katalytische Hydrierung ausschließen.

Repo et al.^[51] berichteten von einem konzeptionell verwandten Weg, der zur selektiven Hydrierung von nicht-funktionalisierten internen Alkinen unter Bildung der *cis*-Alkene führt. Sie zeigten, dass das intramolekulare N/B-FLP **28** (Schema 17) bei 80°C mit Wasserstoff reagiert und dabei das [B]-H-Boran **29** unter Freisetzung von Pentafluorbenzol bildet. Diese katalytisch aktive Spezies hydroboriert das



Schema 16. Hydrierung eines Alkens mit Piers' Boran.



Schema 17. *cis*-Hydrierung eines internen Alkins.

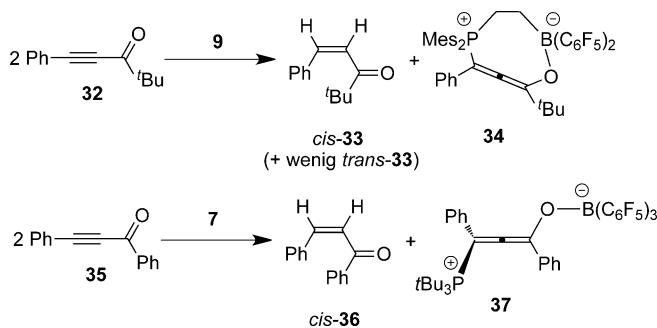
Alkin unter Bildung von **30**, gefolgt von der FLP-Aktivierung von H_2 (**31**). Interne Protonolyse setzt das beobachtete *cis*-Alken frei und regeneriert den aktiven Katalysator **29**. Diese Strategie wurde zur Hydrierung von mehr als 20 internen Alkinen verwendet, was verdeutlicht, dass FLPs eine Alternative zu Lindlars Katalysator für die Reduktion von Alkinen darstellen können.^[51]

2.2. Elektronenarme Alkene und Alkine

Weitere Bemühungen, die Möglichkeiten der metallfreien katalytischen Hydrierung zu erweitern, konzentrierten sich auf Olefine und Alkine mit polaren, stark elektronenziehenden Substituenten.

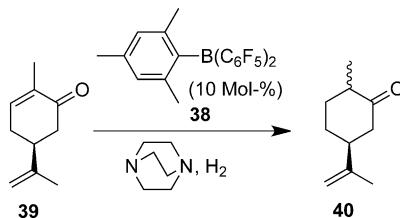
Das H_2 -Aktivierungsprodukt $\text{Mes}_2\text{PH}(\text{CH}_2)_2\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**9**) reagiert rasch mit konjugierten Inonen. Die stöchiometrische Reaktion von **9** mit dem Inon **32** lieferte z. B. durch Reduktion der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung das *cis*-Enon **33** (neben einer kleinen Menge seines Isomerisierungsproduktes, dem *trans*-Enon). Das freigesetzte FLP **8** wurde sogar in der Gegenwart von Wasserstoff durch ein zweites Äquivalent des Inons **32** effektiv unter Bildung des achtgliedrigen Heterocyclus **34** abgefangen (Schema 18). Analog ergab die Reaktion von $[\text{Bu}_3\text{PH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**7**) mit dem Inon **35** vorwiegend das *cis*-Enon **36** und das P/B-Inon-Addukt **37**.^[52] Offensichtlich sind diese FLPs (**6a** und **8**) sogar in Anwesenheit von H_2 zu reaktiv gegenüber den ungesättigten Ketonen und verhindern somit die Möglichkeit der katalytischen Hydrierung.

Im Gegensatz dazu berichteten Soós et al.,^[53] dass die elektronisch und sterisch veränderte Bor-Lewis-Säure $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38**) ausreichend Lewis-sauer ist, um in der Gegenwart von sperrigen tertiären Aminen, wie DABCO



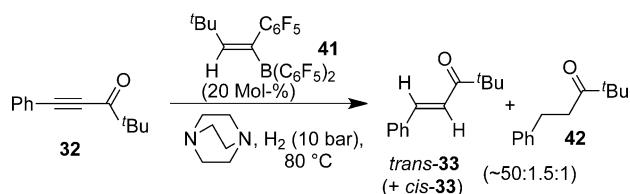
Schema 18. Stöchiometrische FLP-Hydrierung von konjugierten Inonen.

oder Chinuclidin, Wasserstoff zu aktivieren. Sie ist auch ausreichend sperrig, um z. B. Imine unter milden Reaktionsbedingungen katalytisch zu hydrieren. Bemerkenswerterweise hydriert dieses System selektiv die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in Carvon (**39**), wobei das Produkt **40** in 87% Ausbeute erhalten wird (Schema 19).



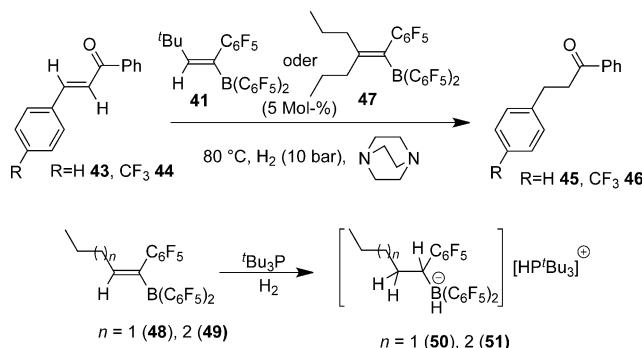
Schema 19. Metallfreie Hydrierung von Carvon.

In ähnlicher Weise bildet auch das sperrige Alkenylboran **41**, das leicht durch eine 1,1-Carboborierungsreaktion von ^tBu -Acetylen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zugänglich ist,^[54] zusammen mit $^t\text{Bu}_3\text{P}$ oder DABCO ein FLP. Die zuletzt genannte Kombination zeigte sich als katalytisch aktiv für die Hydrierung des Inons **32**, welche vorwiegend das konjugierte Enon *trans*-**33** zusammen mit einer kleinen Menge an *cis*-**33** und dem gesättigten Keton **42** liefert (Schema 20).^[52a]



Schema 20. Katalytische Inon-Hydrierung.

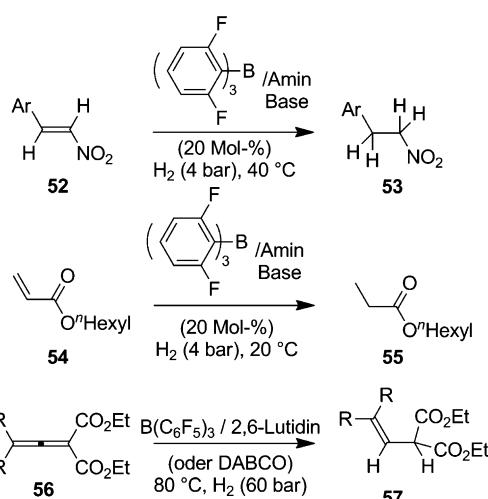
Auf diese Weise wurde auch eine kleine Serie konjugierter Enone mit dem Paar **41**/DABCO unter ähnlichen metallfreien Bedingungen umgesetzt. So wurden z. B. *trans*-**43** und *trans*-**44** zu den Ketonen **45** und **46** hydriert. Dabei wurde entweder das sperrige Alkenylboran **41** oder **47** jeweils zusammen mit den Lewis-Basen DABCO oder $^t\text{Bu}_3\text{P}$ verwendet (Schema 21).^[55] Alkenylborane (**48**, **49**), die weniger sperrige



Schema 21. Katalytische Hydrierungen von Enonen und Alkenylboranen.

Substituenten trugen, zeigten sich als katalytisch inaktiv. Diese wurden stattdessen selbst hydriert, was zur Bildung von Phosphonium/Hydridoborat-Salzen (**50** bzw. **51**) führte.

Vor kurzem berichteten Paradies und Mitarbeiter,^[56] dass die β -Nitrostyrole **52** mithilfe von Tris(2,6-difluorophenyl)-boran/Amin-FLPs bei 40 °C hydriert werden können. Gute Umsätze konnten durch die Verwendung von 2,6-Lutidin als Amin-Base erzielt werden (Schema 22). Auf ähnliche Weise

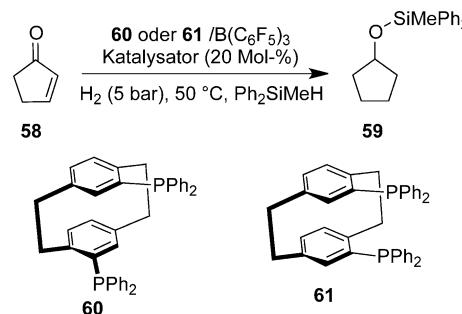


Schema 22. FLP-Hydrierung von elektronenarmen Alkenen.

zeigten Alcarrazzo et al.,^[57] dass die Kombination von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und DABCO oder 2,6-Lutidin (10–15 Mol-%) ein effektives System für die Hydrierung von allenischen Estern (wie **56**) zu den Estern (**57**) darstellt (Schema 22). Entsprechend wurden verschiedene Enone in einer Domino-Hydrierung/Hydrosilylierung vollständig reduziert. Diese Umsetzung wurde durch [2,2]-Paracyclophanbisphosphan/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -FLPs katalysiert (Schema 23).^[33c]

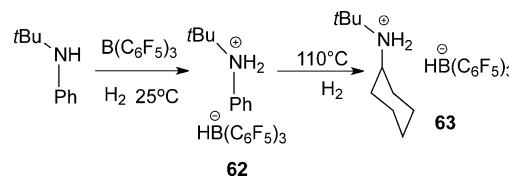
2.3. Aromaten-Hydrierung

Arbeiten zur selektiven Hydrierung von Aromaten durch homogene Übergangsmetallkatalysatoren haben viel Beachtung gefunden.^[58] Auch FLP-katalysierte Hydrierungen



Schema 23. Katalytische Hydrierung/Hydrosilylierung eines Enons.

konnten kürzlich erfolgreich für die Reduktion von speziellen Aromaten eingesetzt werden. Solche Reduktionen wurden bei der Aktivierung von H_2 durch ein FLP bestehend aus dem Amin ' $t\text{BuNHPh}$ ' und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ entdeckt. Diese Reaktion lieferte bei 25 °C das Salz [$t\text{BuNH}_2\text{Ph}$][$\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] (**62**).^[59] Nach längerem Erhitzen auf 110 °C (96 h) konnte das Salz [$t\text{BuNH}_2\text{Cy}$][$\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] (**63**) isoliert werden, das durch Hydrierung des N-gebundenen aromatischen Rings gebildet wurde (Schema 24). In analogen Umsetzungen wurde eine Reihe an sperrigen Anilinen, Iminen und eines Aziridins zu den entsprechenden Aren-Reduktionsprodukten umgewandelt (Tabelle 1).^[59]



Schema 24. Hydrierung von *tert*-Butylanilin.

Tabelle 1: Hydrierungen von Anilinen.

Anilin	Produkt-Kation	t [h]	Ausb. [%]
$t\text{BuNHPh}$	$[t\text{BuNH}_2\text{Cy}]^+$	96	30
$i\text{PrNHPh}$	$[i\text{PrNH}_2\text{Cy}]^+$	36	93
CyNHPh	$[\text{Cy}_2\text{NH}_2]^+$	36	88
Ph_2NH	$[\text{Cy}_2\text{NH}_2]^+$	96	65
$i\text{PrNH}(2-\text{MeC}_6\text{H}_4)$	$[i\text{PrNH}_2(2-\text{MeC}_6\text{H}_{10})]^+$	36	77
$i\text{PrNH}(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)$	$[i\text{PrNH}_2(4-\text{MeC}_6\text{H}_{10})]^+$	36	73
$i\text{PrNH}(4-\text{MeOC}_6\text{H}_4)$	$[i\text{PrNH}_2(4-\text{MeOC}_6\text{H}_{10})]^+$	36	61
$i\text{PrNH}(3-\text{MeC}_6\text{H}_4)$	$[i\text{PrNH}_2(3-\text{MeC}_6\text{H}_{10})]^+$	36	82
$i\text{PrNH}(3,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$	$[i\text{PrNH}_2(3,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_9)]^+$	72	48
$\text{PhN}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph}_2)$	$[\text{CyNH}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Ph})]^+$	96	50
$\text{PhN}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$	$[\text{CyNH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}]^+$	96	57
$(\text{Me}_2\text{C}=\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4$	$[(\text{PrNH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{10}]^{2+}$	72	64

Theoretische Studien zeigten, dass die FLP-Aktivierung von H_2 durch das Amin ' $t\text{BuNHPh}$ ' und das Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ exotherm (9.7 kcal mol⁻¹) verläuft, sodass das FLP bei erhöhten Temperaturen zugänglich ist. Dies erlaubt den Zugang zu einem Van-der-Waals-Komplex zwischen dem *para*-Kohlenstoffatom des aromatischen Rings und dem Borzentrum. Mit einer Aktivierungsbarriere von 8.7 kcal mol⁻¹ unterbricht die anschließende Aktivierung von H_2 die

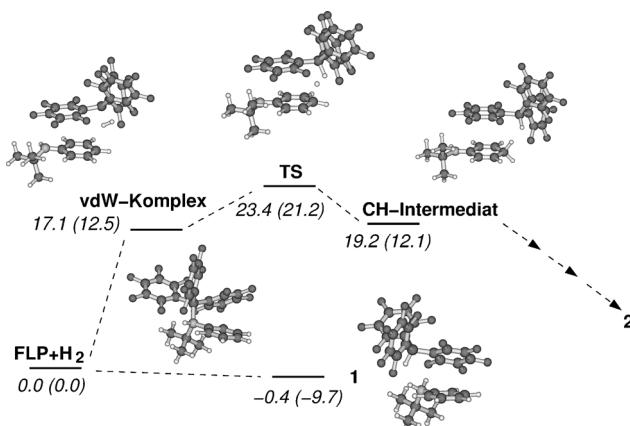
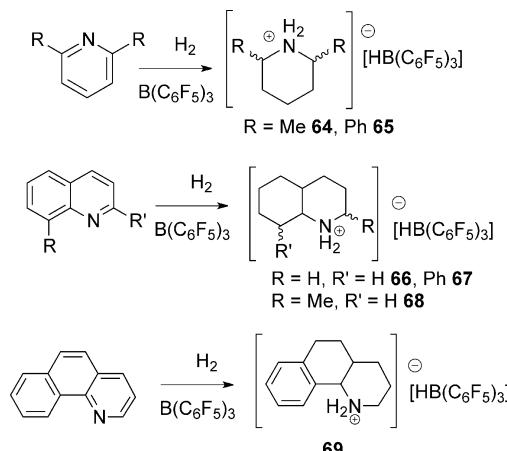


Abbildung 1. Berechneter Reaktionspfad für die Aren-Hydrierung von *t*-BuNHPh.

Aromatizität des N-gebundenen Heterocyclus, und die weitere Hydrierung zum Cyclohexylammonium ist thermodynamisch begünstigt (Abbildung 1).^[59]

Solche Aromatenhydrierungen können leicht auf N-Heterocyclen erweitert werden. So führte z.B. die Umsetzung verschiedener sterisch gehinderter Pyridinderivate mit $B(C_6F_5)_3$ und H_2 bei $110^\circ C$ für 16–60 h zur Reduktion zu den entsprechenden Piperidiumsalzen, wie z.B. **64** oder **65** (Schema 25). Auf ähnliche Weise wird eine Reihe von N-

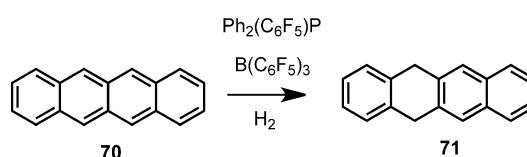


Schema 25. Beispiele für die Hydrierung von N-Heterocyclen.

Heterocyclen, wie 2-Methylchinolin, 2-Phenylchinolin, 8-Methylchinolin, Acridin, 2,3-Dimethylchinoxalin und 2,3-Diphenylchinoxalin, vollständig zu den entsprechenden gesättigten heterocyclischen Ammonium- und Piperaziniumsalzen (z. B. **66–68**) reduziert. Interessanterweise wird 7,8-Benzochinolin zu $[(C_6H_4)C_7H_{12}NH_2][HB(C_6F_5)_3]$ (**69**) reduziert, wobei also die „pyridin-“ und anilinartigen Ringe reduziert werden und der verbliebene carbocyclische aromatische Ring unangetastet bleibt. Zu bemerken ist, dass diese Aromaten-Reduktionen stöchiometrische Reaktionen zwischen Anilin oder einem N-Heterocyclus und Boran sind. Es werden 4–8 Äquivalente H_2 in diesen Reduktionen verbraucht. Ein katalytischer Durchsatz wird jedoch verhindert,

da die gebildeten Amine zusammen mit dem Boran und H_2 ein Ammoniumsalz bilden und somit das Boran aus der Reaktionslösung entfernen. Andererseits wird bei der katalytischen Hydrierung von sterisch gehinderten N-Heterocyclen, wie 2- oder 8-substituierten Chinolinen, unter milden Reaktionsbedingungen nur die Reduktion des „Pyridinrings“ beobachtet.^[53b, 60]

In verwandten Arbeiten wurden verschiedene polycyclische kondensierte Aromaten, u.a. Anthracenderivate, Tetracene und Tetraphene, mit 10 % des FLP $B(C_6F_5)_3/\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_{15}$ bei $80^\circ C$ und 100 atm H_2 reduziert.^[61] In diesen Fällen wird jeweils nur ein Äquivalent an Diwasserstoff an das Substrat addiert. So wird z. B. das Tetracen **70** katalytisch in das Dihydrotetracen **71** umgewandelt (Schema 26).

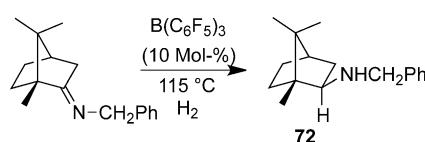


Schema 26. Hydrierung eines Aromaten.

2.4. Asymmetrische Hydrierung

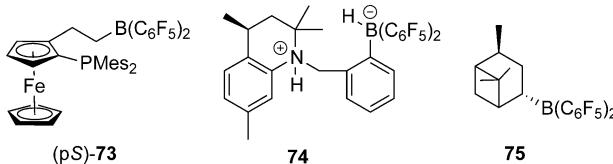
Während die asymmetrische Hydrierung mit Übergangsmetallkomplexen von enormer synthetischer Bedeutung ist,^[30a, 62] stecken die Bemühungen, FLPs als Katalysatoren bei der asymmetrischen Hydrierung zu verwenden, noch in den Anfängen. Eine solche Entwicklung könnte für Gebiete, in denen schon geringe Verunreinigungen durch Edelmetalle stören, wie z. B. in pharmazeutischen oder materialwissenschaftlichen Anwendungen, von Bedeutung sein.

Diasteroselektive Reaktionen wurden von Stephan et al.^[63] beschrieben. Eine Reihe von Iminen, die entweder am Stickstoff- oder am Kohlenstoffatom der C=N-Einheit einen chiralen Substituenten tragen, wurde mit $B(C_6F_5)_3$ als Lewis-Säure und H_2 hydriert. Dabei wurden üblicherweise 10–20 Mol-% des Borans verwendet. Die Hydrierungsreaktionen wurden üblicherweise bei erhöhten Temperaturen (80 – $115^\circ C$) und einem Wasserstoffdruck von 5 bar durchgeführt. War das chirale Auxiliar direkt am Stickstoffatom gebunden so fand man generell niedrige Diastereoselektivitäten, war das Auxiliar hingegen am benachbarten Kohlenstoffatom gebunden so fand man in manchen Fällen sehr hohe Diastereoselektivitäten (Schema 27). Die Verwendung von typischen Borhydrid-Reagentien, wie $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ oder $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$, führte zu niedrigeren Diastereoselektivitäten. Diese Beobachtung zeigt, dass das sperrige $[HB(C_6F_5)_3]^-$ -Anion in Bezug auf chirale Diskriminierung überlegen ist.



Schema 27. Diastereoselektive Hydrierung.

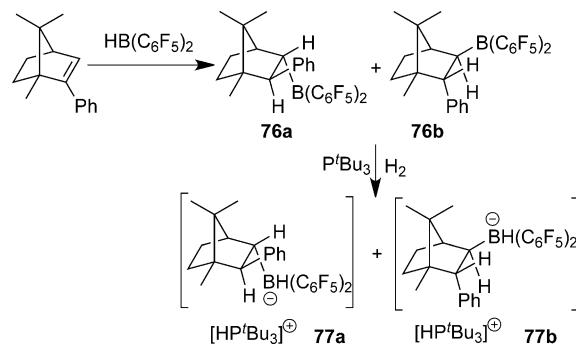
Jäkle et al.^[64] beschrieben die Synthese von optisch aktiven N/B-FLPs mit planarer Chiralität, die von Pyridylferrocen abstammen, berichteten aber unseres Wissens nicht über die Anwendung dieser potentiell interessanten Systeme in der asymmetrischen Katalyse. Erker et al.^[49] untersuchten die katalytische Hydrierung von prochiralen, sperrigen Iminen mit dem hoch enantiomerenangereicherten chiralen Ferrocenderivat **73**, welches einen Boryl- und einen Phosphanyl-Substituenten an einem Cp-Ring trägt. Sie erzielten nur geringe Enantioselektivitäten (max. 26 % ee). Repo et al.^[27a] berichteten von ähnlichen katalytischen Hydrierungen von Iminen mit einem 2-substituierten Tetrahydrochinolin-Derivat. Sie benutzten das H₂-Aktivierungsprodukt **74** des entsprechenden intramolekularen N/B-FLPs (Schema 28) und erreichten bis zu 37 % ee.



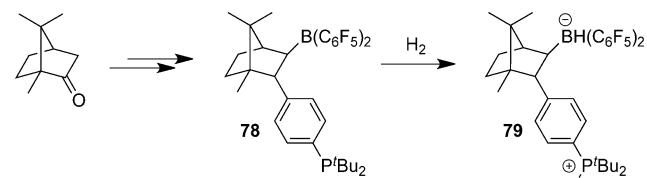
Schema 28. Chirale FLPs **73** und **74** und das chirale Boran **75**.

Klankermeyer et al. lieferten mit dem elekrophilen chiralen Boran **75** einen erheblichen Beitrag zu diesem Gebiet. Die Autoren zeigten, dass die asymmetrische Hydrierung von Iminen erreicht werden konnte, die in den ersten Versuchen allerdings lediglich zu Enantiomerenüberschüssen von 13 % führten.^[65] Spätere Entwicklungen von chiralen Boranen führten zu deutlich besseren Ergebnissen. Ein enantiomerenreines Phenylbornen-Derivat, welches ausgehend von (1*R*)(+)-Campher leicht zugänglich ist, reagiert mit HB-(C₆F₅)₂ zu einem Gemisch der diastereomeren Borane **76a** und **76b**. Die anschließende Reaktion mit '*Bu*₃P und Wasserstoff führt zu den entsprechenden diastereomeren Salzen **77a**/**77b**, die als 1:1-Gemisch auskristallisierten. Asymmetrische Induktion in der katalytischen Hydrierung des Ketimins Ph(Me)C=N-Ph führte zu einem Überschuss des *S*-Amins von 20 %. Da die FLPs bestehend aus '*Bu*₃P und den Boranen **76a** und **76b** in unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Wasserstoff reagieren, ist eine kinetische Racematspaltung möglich.^[66] So ergab die katalytische Hydrierung des prochiralen Imins mit dem reinen **77a** das *S*-Amin Ph(Me)HC-NHPh mit 48 % ee, während das andere Diastereomer **77b** mit exzellenter Ausbeute zu dem *R*-Amin als Hydrierungsprodukt mit 79 % ee führte (Schema 29). Weitere verschiedene Imine wurden mit dem Katalysator **77b** hydriert, wobei einige Reaktionen Enantiomerenüberschüsse von über 80 % lieferten.

Das verwandte chirale P/B-FLP **78** wurde in einer mehrstufigen Reaktion ausgehend von Campher hergestellt.^[67] In einer H₂-Aktivierungsreaktion bildet es das Zwitterion **79** (Schema 30), das für die enantioselektive Hydrierung von einer Reihe sperriger prochiraler Imine verwendet wurde. Die entsprechenden *sec*-Amine wurden ausnahmslos enantiomerenangereichert (ca. 70 % ee) erhalten.

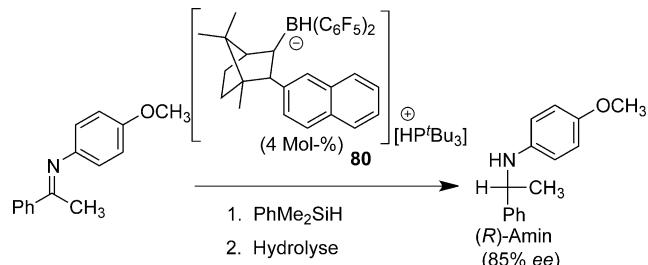


Schema 29. Chirale P/B-FLPs für die asymmetrische Hydrierung.



Schema 30. Ein intramolekulares FLP für die Katalyse von asymmetrischen Hydrierungsreaktionen.

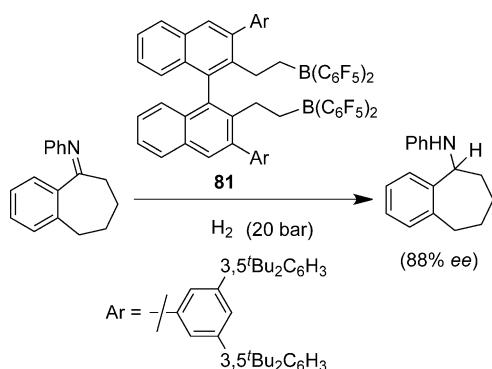
In einem ähnlichen Protokoll wurde eine Reihe von Iminen katalytisch hydrolysiiert und anschließend hydrolysiert, um die jeweiligen Amine zu erhalten. Die Verwendung des Salzes **77b** bzw. des verwandten 2-β-Naphthylderivats **80** als Katalysator führte zu Enantiomerenüberschüssen von ca. 85 % (Schema 31).^[68] In ähnlicher Weise verwendeten Oe-



Schema 31. Sequenz aus Hydrosilylierung und Hydrolyse katalysiert durch ein asymmetrisches FLP.

streicher et al. ein chirales Silan als Reduktionsmittel zusammen mit $B(C_6F_5)_3$ oder einem Binaphthyl-stämmigen axial-chiralen Boran.^[69]

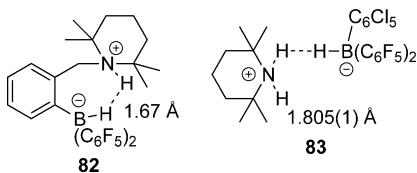
Liu und Du^[70] benutzten ein chirales Bisboran, welches *in situ* durch die Hydroborierung eines substituierten Divinylbinaphthyl-Derivats mit $HB(C_6F_5)_2$ generiert wurde. Das beste System (**81**) führte zur asymmetrischen Hydrierung von 19 Iminen mit Enantiomerenüberschüssen zwischen 74 % und 88 % (Schema 32). Trug das Naphthylgerüst weniger sperrige *ortho*-Substituenten, wurden die jeweiligen Amine mit vergleichsweise niedrigen Enantiomerenüberschüssen erhalten.



Schema 32. Asymmetrische Imin-Hydrierung.

3. Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung

Zwei Wasserstoff/FLP-Aktivierungsprodukte wurden mittels Neutronenbeugung charakterisiert. Repo, Rieger et al.^[71] beschrieben die Struktur des Produkts der heterolytischen Wasserstoffspaltung durch ein intramolekulares N/B-FLP. Das Ammonium/Hydridoborat-Zwitterion **82** enthält ein N-H⁺/B-H⁻-Paar, das einen H⁺...H⁻-Kontakt innerhalb des Molekülgerüsts zeigt. Dieser Kontakt ist in Verbindung **82** mit 1.67 Å ziemlich kurz (Schema 33).



Schema 33. Durch Neutronenbeugung charakterisierte Ammonium/Hydridoborat-Zwitterionen.

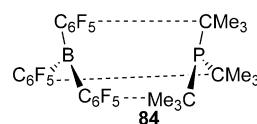
Ashley und O'Hare berichteten über die durch Neutronenbeugung erhaltene Struktur eines verwandten Moleküls. Das Ammonium/Hydridoborat-Ionenpaar **83** konnte durch die heterolytische Wasserstoffspaltung mit dem Tetramethylpiperidin/B(C₆F₅)₂(C₆Cl₅)-FLP erhalten werden (Schema 33). Es beinhaltet ebenfalls eine verbliebene H⁺...H⁻-Wechselwirkung (1.805(1) Å), die allerdings weniger stark ausgeprägt ist als in **82**.^[28,72]

Die beiden Verbindungen **82** und **83** wurden ausgehend von den jeweiligen N/B-FLPs erhalten, wodurch sich die Frage nach der Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung in diesen reaktiven Vorgängermolekülen stellt. Wie umgehen intermolekulare Systeme die Termolekularität in Reaktionen mit H₂ und anderen kleinen Molekülen? Da sich die Suche nach Lewis-Säure/H₂-Minimumstrukturen oder sogar Lewis-Base/H₂-Intermediaten als ergebnislos erwiesen hat, lag der Fokus des Interesses auf der Beschreibung der Natur und/oder Bedeutung der Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen in aktiven FLPs.

3.1. Intermolekulare FLP-Systeme

Die Lewis-Säure/Lewis-Base(LS/LB)-Wechselwirkung in intermolekularen FLPs wurde mithilfe einer Vielzahl von Methoden untersucht. Autrey et al.^[73] nutzten Kalorimetrie, um die Assoziationsenergien der 2,6-Lutidin/B(C₆F₅)₃-Adduktbildung zu bestimmen. Sie wurden zu $\Delta H = -17.9 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S = -49.2 \pm 2.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Eine Anzahl anderer typischer FLP Lewis-Säure/Lewis-Base-Paare wurde ebenfalls untersucht.

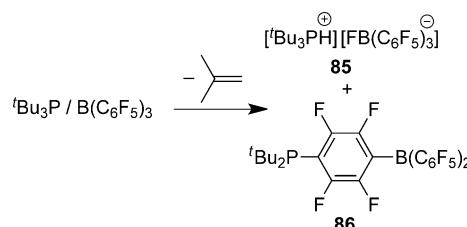
Die theoretische Chemie hat viele Informationen über die LS/LB-FLP-Wechselwirkung beigetragen. Frühe DFT-Studien lieferten bereits deutliche Hinweise, dass z. B. das 'Bu₃P/B(C₆F₅)₃-Paar ausgehend von einer assoziierten Form (**84**) reagiert, die durch nicht-kovalente [C₆F₅]⁺/Bu-Wechselwirkungen gebildet wird (Schema 34). Die tatsächliche



Schema 34. FLP-„Begegnungskomplex“.

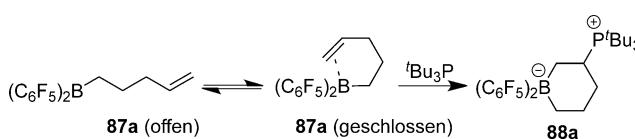
Reaktion mit H₂ ist also im Grunde eine bimolekulare Reaktion zwischen dem Begegnungskomplex **84** und Diwasserstoff. Die Struktur der 'Bu₃P/B(C₆F₅)₃-Verbindung ermöglicht es dem H-H-Molekül, einen Platz zwischen dem P- und dem B-Atom einzunehmen. Für P-Mesityl-FLPs wird ein ähnliches Verhalten vorgeschlagen.^[75] Moleküldynamiksimulationen deuteten an, dass zu jedem Zeitpunkt nur ein kleiner Teil der 'Bu₃P/B(C₆F₅)₃-Moleküle in Lösung miteinander verbunden sind (ca. 2 % bei Raumtemperatur in Toluol).^[76] Die Assoziation des Mes₃P/B(C₆F₅)₃-Paars in Lösung wurde mithilfe von NMR-Techniken untersucht. Obwohl sie keine spezifische LS/LB-Orientierung erkennen ließen, legten diese Messungen nahe, dass die Assoziation eher durch Dispersionskräfte bestimmt wird als durch eine direkte P/B-Wechselwirkung.^[77]

Für einige FLPs wurde die Stabilität in Lösung untersucht, wenn über einen längeren Zeitraum kein H₂ oder ein anderes kleines Molekül als Reaktionspartner bereitsteht. Ein wichtiges Beispiel wurde von Piers et al.^[78] beschrieben. Sie beobachteten ausgehend von dem 'Bu₃P/B(C₆F₅)₃-Paar die Bildung von Isobutylen sowie dem Salz **85** und dem Produkt **86** (Schema 35). Es wurde in Betracht gezogen, dass diese Produkte möglicherweise bei der Aktivierung von Diwasserstoff beteiligt sind.



Schema 35. Reaktion von 'Bu₃P/B(C₆F₅)₃.

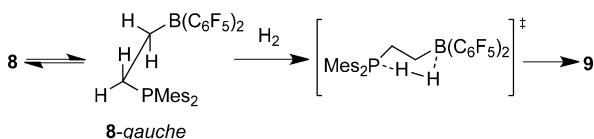
Die Wechselwirkung von FLPs mit anderen kleinen Molekülen wurde ebenfalls untersucht. Stephan et al.^[79] haben bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung eines intramolekularen Boran/Alken-Vander-Waals-Komplexes gefunden, der zur Bildung des FLP-Olefin-Additionsprodukts **88a** führt (Schema 36).



Schema 36. Interne Alken/Boran-Wechselwirkung.

3.2. Intramolekulare FLP-Systeme

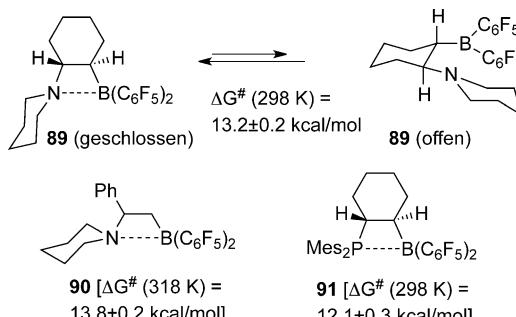
Intramolekulare FLPs reagieren in bimolekularen Reaktionen mit zugesetzten Substraten. Ihre interne Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung kann für ihr Reaktionsverhalten von großer Bedeutung sein. Das ethylenverbrückte P/B-FLP **8** weist DFT-Rechnungen zufolge eine geschlossene heterocyclische viergliedrige Ringstruktur auf,^[13] obwohl die P/B-Wechselwirkung als eher schwach eingestuft wurde. Die Berechnungen zeigten, dass zwei offene Isomere mit unterschiedlichen Konformationen nur etwa $7\text{--}9 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der globalen Minimumstruktur liegen. In Konsequenz wurde eines von ihnen, das offene *gauche*-ähnliche Konformer, als die für die Aktivierung von Diwasserstoff aktive Spezies beschrieben. Es wurde berechnet, dass diese Reaktion über einen nahezu idealen sesselförmigen Übergangszustand^[13a] verläuft (Schema 37).



Schema 37. Wasserstoffaktivierung durch das intramolekulare FLP 8.

Für ausgewählte Beispiele war es möglich, entweder die Aktivierungsbarriere der intermolekularen Lewis-Säure/Lewis-Base-Dissoziation oder die Thermodynamik zwischen der offenen und der geschlossenen internen FLP-Geometrie experimentell zu bestimmen. So liegt z. B. das intramolekulare N/B-FLP **89**, welches durch Hydroborierung des entsprechenden Enamins hergestellt wurde, im festen Zustand als intramolekulares Addukt vor, das einen N/B-Abstand von $1.824(6) \text{ Å}$ aufweist.^[25] In Lösung kann aufgrund des ^{11}B -NMR-Spektrums ebenfalls eine geschlossene Struktur vermutet werden. Infolgedessen zeigt Verbindung **89** zwei Sätze an ^{19}F -NMR-Signalen für die diastereotopen C_6F_5 -Substituenten des Boratoms. Die Öffnung der N/B-Bindung führt zu einem planaren, trivalenten Borzentrum und demzufolge zu homotopen C_6F_5 -Substituenten, die nun nur noch einen einzigen Satz an ^{19}F -NMR-Signalen hervorrufen. Durch die Betrachtung des Gleichgewichts zwischen dem geschlossenen N/B-FLP **89** und dem energetisch höher liegenden offenen

Isomer (nicht direkt beobachtet) mithilfe von temperaturabhängigen NMR-Experimenten konnte die Gibbs-Aktivierungsenergie des N/B-Dissoziationsprozesses zu $\Delta G^\#(298 \text{ K}) = 13.2 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt werden (Schema 38). Das verwandte chirale FLP **90** zeigt ein analog-

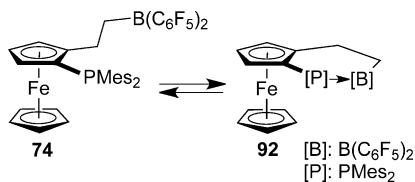


Schema 38. Aktivierungsbarrieren der Ringöffnung in intramolekularen FLPs.

ges dynamisches NMR-Verhalten ($\Delta G^\#(318 \text{ K})$ des N/B-Bindungsbruchs = $13.8 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[25] Auch das vicinale P/B-FLP **91** zeigt eine geschlossene Struktur mit einem kurzen P/B-Abstand in der Kristallstruktur (P-B: $2.188(5) \text{ Å}$) und einer analogen Struktur in Lösung ($\delta(^{11}\text{B})$: + 12.6 ppm). Aus den dynamischen ^{19}F -NMR-Spektren kann für die interne P/B-Dissoziation eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\#(298 \text{ K}) = 12.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt werden, die etwas niedriger ist als die der zuvor beschriebenen N/B-FLPs.^[80] Diese Daten veranschaulichen, dass die N-B- und P-B-Wechselwirkungen in diesen vicinalen FLPs schwach sind. Außerdem wird deutlich, dass die Dissoziation, die die offenen Isomere für die Reaktion zur Verfügung stellt, kinetisch schnell vonstatten geht, obwohl diese Isomere thermodynamisch um bis zu ca. 10 kcal mol^{-1} ungünstiger sind.

Um FLPs zu charakterisieren, ist auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie ein nützliches Werkzeug, besonders im Hinblick auf die Beschreibung der internen P/B-Lewis-Base/Lewis-Säure-Wechselwirkungen.^[81] Die ^{11}B -NMR-Verschiebung und die ^{31}P - ^{11}B -Kopplung im Festkörper wurden mit denen in Lösung verglichen. In den Festkörper-NMR-Spektren liefern zudem die ^{11}B -NMR-Quadrupol-Kopplungskonstante (C_Q) und die ^{11}B -Tensoren des elektrischen Felds Informationen hinsichtlich der Koordination des Boratoms. Weiterhin konnten die P/B-Abstände einer Anzahl von P/B-FLPs und verwandten Systemen durch ^{31}P -entkoppelte ^{11}B -REDOR-Experimente experimentell bestimmt werden.

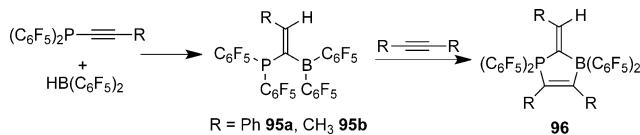
Im Gegensatz dazu zeigt das C_4 -verbrückte interne P/B-FLP **74** eine offene Struktur, sowohl im Kristall als auch in Lösung. Bei niedriger Temperatur werden neue NMR-Signale beobachtet, die dem geschlossenen Isomer zugeordnet werden können. Somit ist dieses FLP eines der seltenen Beispiele, bei dem sowohl das interne P/B-Addukt als auch das dissozierte, freie P-Lewis-Base/B-Lewis-Säure-Paar direkt nebeneinander beobachtet werden können.^[49] Die thermodynamischen Parameter des Gleichgewichts **74** ↔ **92** wurden mithilfe eines van 't Hoff-Plots zu $\Delta H^\circ = 4.7 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = 25.9 \pm 0.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bestimmt.



Schema 39. Internes Koordinationsgleichgewicht eines Ferrocen-stämmigen FLPs.

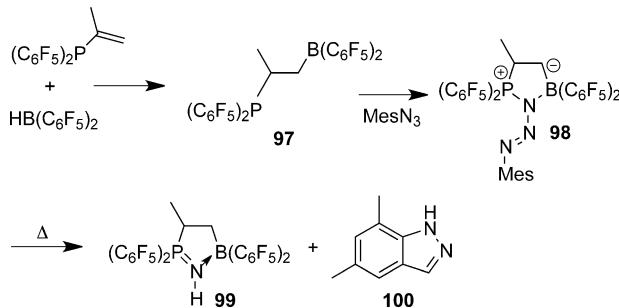
Dies deutet, wie erwartet, einen entropisch-kontrollierten Dissoziationsprozess an (Schema 39).

Die Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung in intramolekularen FLPs kann durch Veränderung der relativen Anordnung der Donor- und Akzeptor-Funktionen „abgeschaltet“ werden. Das vicinale P/B-FLP **93** ist dafür ein typisches Beispiel.^[82] Es ist leicht durch Hydroborierung von 2-Dimesitylphosphinonorbornen mit Piers' Boran HB(C₆F₅)₂ zugänglich, wodurch der resultierende C-[B]-Vektor selektiv zur *exo*-Seite und der C-[P]-Vektor zur *endo*-Seite des Norbornangerüsts orientiert wird. Der resultierende P/B-Abstand ist groß (3.878(1) Å); es können dementsprechend keine Hinweise auf eine P/B-Wechselwirkung ausgemacht werden. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie liefert ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 75.2$ ppm und eine Quadrupol-Kopplungskonstante C_Q von 4.7 Hz. Diese Daten stehen im Einklang mit dem kristallographisch beobachteten trivalenten Borzentrum. Diese Geometrie bleibt in Lösung erhalten, was durch eine ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = 75.2$ ppm nachzuweisen ist. Die Verbindung **93** stellt ein sehr reaktives FLP dar, welches leicht Wasserstoff spaltet (Schema 40) und an eine Vielzahl von kleinen Molekülen addiert (siehe Abschnitt 5).

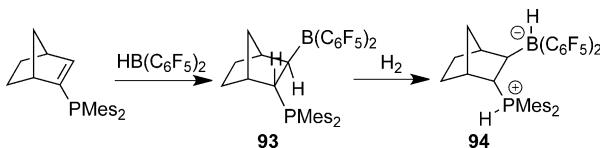


Schema 41. Geminale FLPs.

Im Gegensatz zu **8** bildet **97** nach den NMR-Daten (**97**: ^{11}B $\delta +67.8$, ^{31}P $\delta -32.5$) keine nennenswerte Phosphor/Bor-Wechselwirkung aus. Beide Verbindungen, **8** und **97**, reagieren mit Mesitylazid. Die Reaktion mit **97** führt zur Bildung des 1,1-Additionsprodukts **98**, welches durch Erhitzen in einer anormalen „Staudinger“-Reaktion in die Produkte **99** und **100** überführt wird (Schema 42). Durch Photolyse kann die anormale „Staudinger“-Oxidation des Mesitylazid-Additionsprodukts **8** erreicht werden.^[85]



Schema 42. Anormale „Staudinger“-Reaktion eines P/B-FLP.



Schema 40. Spaltung von Diwasserstoff mit dem nicht wechselwirkenden intramolekularen FLP 93.

Interne P/B-Wechselwirkungen werden ungünstig, wenn die Lewis-Basizität des Phosphan-Bausteins stark vermindert wird. Die Reaktion von $(C_6F_5)_2P$ -substituierten Alkinen mit $HB(C_6F_5)_2$ führt zu den geminalen P/B-FLP-Systemen **95**. Die Kristallstrukturanalyse von **95a** spricht bei einem P/B-Abstand von 2.951 Å gegen eine direkte P/B-Wechselwirkung. Übereinstimmend damit deuten auch NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung keinen signifikanten P/B-Kontakt an.^[83] Während Verbindung **95** unreaktiv gegenüber H_2 ist, addiert sie interessanterweise leicht an Alkine, wobei Verbindungen des Typs **96** gebildet werden (Schema 41).

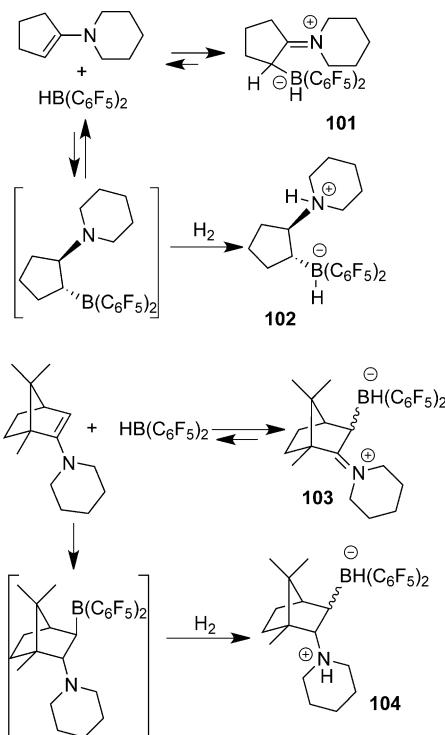
Die entsprechende Hydroborierung von $(C_6F_5)_2PC(H)=CHCH_3$ führt zu dem gesättigten geminalen P/B-FLP $(C_6F_5)_2PCH(C_2H_5)B(C_6F_5)_2$,^[84] während die Hydroborierung von $(C_6F_5)_2PC(Me)=CH_2$ das vicinale P/B-FLP **97** ergibt.^[85]

3.3. Versteckte FLPs

Manchmal scheinen Kombinationen von Lewis-Säuren und -Basen stabile, „unproduktive“ Lewis-Säure/Base-Addukte zu bilden. Trotzdem offenbaren einige dieser Addukte die Reversibilität ihrer Bildung, wenn sie mit Reagentien versetzt werden, die typischerweise mit FLPs reagieren. Dies wurde erstmals mithilfe der Kombination Lutidin/B(C₆F₅)₃ aufgezeigt. Dieses System bildet ein Addukt, reagiert aber trotzdem mit H₂, was die heterolytische Bindungsspaltung und damit die Bildung von [C₆H₃Me₂NH][HB(C₆F₅)₃] bewirkt.^[86] Ein ähnliches, scheinbar „unsichtbares“ FLP tritt bei der Reaktion von Bor-Imidinaten mit CO₂ und CO auf (siehe Abschnitt 4).^[87]

Neuere Berichte beschreiben ähnliche Situationen, z.B. die Reaktion des Enamins Piperidinocyclopenten mit HB-(C₆F₅)₂. Das C/B-Addukt **101** konnte isoliert und einschließlich Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.^[88] Kontakt von **101** mit H₂ (2.5 bar, 30 min) führte zur sauberen Bildung des N/B-FLP-H₂-Aktivierungsprodukts **102**. Dies deutet an, dass **101** in einem tautomeren Gleichgewicht mit einem kurzlebigen intramolekularen N/B-FLP steht, das mit Diwasserstoff reagiert. Eine analoge Situation trat auf als die Reaktion des Campher-Enamins mit HB(C₆F₅)₂ eine Mischung der *endo/exo*-Isomere des C/B-Addukts **103** ergab.

Die Umsetzung mit H_2 oder D_2 führte zu einem Diastereomerengemisch des reduzierten Produkts **104**. Erneut lässt dies auf die Bildung eines kurzlebigen „unsichtbaren“ N/B-FLP schließen, welches aus der Tautomerisierung des Iminium-Borats offensichtlich im Gleichgewicht hervorgeht (Schema 43).^[89]

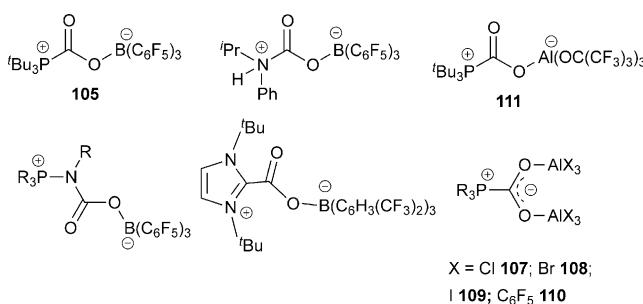


Schema 43. Abfangen von FLPs nach Tautomerisierung von konventionellen Enamin/Boran-Lewis-Base/Säure-Addukten.

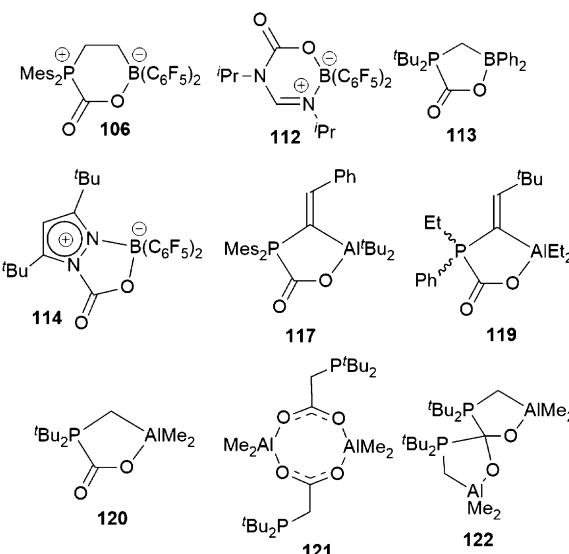
4. FLP-Chemie von CO_2 , SO_2 und N_2O

4.1. Ablfangen von CO_2 , SO_2 und N_2O

Das Ablfangen von CO_2 durch inter- und intramolekulare P/B-FLPs wurde erstmals 2009 beschrieben.^[90] Die resultierenden Spezies $'Bu_3PCO_2B(C_6F_5)_3$ (**105**) (Schema 44) und $Mes_2P(CH_2)_2B(C_6F_5)(CO_2)$ (**106**) (Schema 45) setzen CO_2 frei. Während dies im Falle von **105** erst bei $80^\circ C$ passiert, verliert **106** CO_2 bereits oberhalb einer Temperatur von etwa



Schema 44. Beispiele der CO_2 -Fixierung durch intermolekulare FLPs.



Schema 45. Beispiele für intramolekulare FLP- CO_2 -Addukte.

$-20^\circ C$. Diese Beobachtungen stehen mit berechneten Barrieren von etwa 35 bzw. 18 $kcal mol^{-1}$ im Einklang.

Kürzlich wurde die Fixierung von CO_2 durch ein Phosphan und ein Boran mittels Mikrofluidikmethoden untersucht.^[91] Dabei wurden alternierende Pulse von einer Lösung aus $'Bu_3P$ und $B(C_6F_5)_2Cl$ und CO_2 -Gasbläschen verwendet, wobei die Gasbläschen schrumpften während sie sich durch den Mikrofluidikkanal bewegten. Dies ist durch das Abfangen von CO_2 durch die P/B-Lösung bedingt. Diese Daten erlauben die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen und somit die Bestimmung von grundlegenden thermodynamischen Parametern solcher Gas/Flüssigkeit-Reaktionen.

Eine Reihe von ähnlichen intermolekularen FLP/ CO_2 -Derivaten wurde nachfolgend charakterisiert, wobei entweder die Lewis-saure Boran-Komponente oder die Lewis-basische Phosphan-Komponente modifiziert wurde.^[92,93] Die Lewis-Base kann dabei durch primäre oder sekundäre Amine^[94] oder N-heterocyclische Carbene (NHCs)^[95] ersetzt werden. Diese FLP-Produkte sind thermodynamisch stabiler als die einfachen Carben/ CO_2 -Addukte. Sterisch gehinderte Phosphanimine^[96] können ebenfalls zum Ablfangen von CO_2 genutzt werden, wenn auch die FLP/ CO_2 -Addukte durch Erhitzen auf $60^\circ C$ in die entsprechenden Phosphinoxid-Boran-Addukte und Isocyanate überführt werden.^[97]

Darüber hinaus wurde die Verwendung von Aluminium-basierten Lewis-Säuren in intermolekularen FLPs zur Fixierung von CO_2 untersucht. So binden beispielsweise die sterisch weniger anspruchsvollen Alane an CO_2 unter Bildung der Verbindungen $Mes_3P(CO_2)(AlX_3)_2$ [$X = Cl$ (**107**), Br (**108**), I (**109**)] und $(o\text{-tol})_3PC(OAl(C_6F_5)_3)_2$ (**110**).^[98] Bei der Verwendung von sterisch anspruchsvoller Alananen wurde die Verbindung $R_3P(CO_2)Al(OC(F_3)_3)_3$ (**111**)^[98] erhalten.

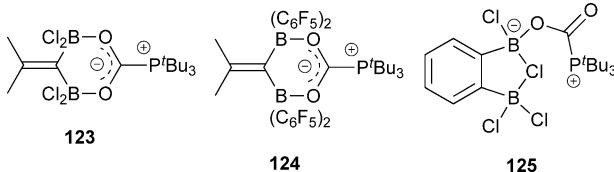
Auch die Fixierung von CO_2 durch intramolekulare FLPs wurde untersucht. So verhielt sich z. B. das B-Amidinat $HC-(iPrN)_2B(C_6F_5)_2$, obwohl es einen viergliedrigen Heterocyclus bildet, als „verstecktes“ FLP und reagierte mit CO_2 zur Ver-

bindung **112**,^[87] vermutlich über ein kurzlebiges offenes N/B-FLP (Schema 45).

Lammertsma und Mitarbeiter^[99] stellten die geminale Phosphan/Boran-Verbindung $'\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{BPh}_2$ her und beschrieben die Bildung des CO_2 -Addukts $'\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{BPh}_2(\text{CO}_2)$ (**113**) (Schema 45), obwohl eine drastische Verringerung der Lewis-Azidität vorlag. Tamm und Mitarbeiter^[100] synthetisierten das intramolekulare N/B-FLP ($\text{C}_3\text{H}'\text{Bu}_2\text{N}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ auf Basis eines Pyrazolylborans und zeigten damit die Fixierung von CO_2 in einer stark exothermen Reaktion zur Herstellung des Produkts ($\text{C}_3\text{H}'\text{Bu}_2\text{N}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO}_2)$) (**114**).

Die Gruppe um Uhl stellte durch Hydroaluminierung von Phosphoralkinylen mit R_2AlH die intramolekularen Al/P-Systeme $\text{Mes}_2\text{PC}(\text{CHR}')\text{AlR}_2$ [$\text{R}' = '\text{Bu}$, $\text{R} = \text{CH}_2'\text{Bu}$ (**115**); $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = '\text{Bu}$ (**116**)] für die Fixierung von CO_2 her. Die Reaktion von **116** mit CO_2 führt zur Bildung der Fünfringverbindung $\text{Mes}_2\text{PC}(\text{CHPh})\text{Al}'\text{Bu}_2(\text{CO}_2)$ (**117**).^[101] Das analoge cyclische Dimer ($\text{EtPhPC}(\text{CH}'\text{Bu})\text{AlEt}_2$)₂ (**118**) reagiert ebenfalls mit CO_2 und bildet dabei die Verbindung ($\text{EtPhPC}(\text{CH}'\text{Bu})\text{AlEt}_2$) (CO_2) (**119**).^[102] Fontaine und Mitarbeiter berichteten über ähnliche Verbindungen, wie $'\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2(\text{CO}_2)$ (**120**), das Carboxylat-verbrückte Dimer ($'\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{AlMe}_2$)₂ (**121**) und die spirocyclische Verbindung ($'\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$)₂ (CO_2) (**122**) (Schema 45).^[103]

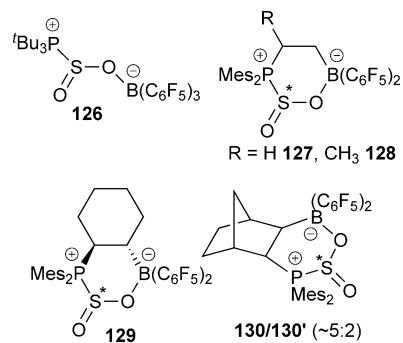
Die entsprechenden Reaktionen von Bisboranen und Phosphanen mit CO_2 wurden ebenfalls untersucht. Bei den Verbindungen $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{BX}_2)_2\text{O}_2\text{CP}'\text{Bu}_3$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**123**), C_6F_5 (**124**)]^[104] handelt es sich um heterocyclische Verbindungen, in denen beide Sauerstoffatome des CO_2 an die Borzentren gebunden sind (Schema 46). Im Gegensatz dazu bildet das



Schema 46. Bisborane in FLP/ CO_2 -Addukten.

Bisboran $\text{C}_6\text{H}_4(\text{BCl}_2)_2$ in der Reaktion mit CO_2 die Verbindung **125**, in der ein Borzentrum durch ein verbrückendes Cl mit dem zweiten Borzentrum verbunden ist. Interessanterweise ist letztere Verbindung thermodynamisch sehr robust ($80^\circ\text{C}, > 24\text{ h}$).^[103]

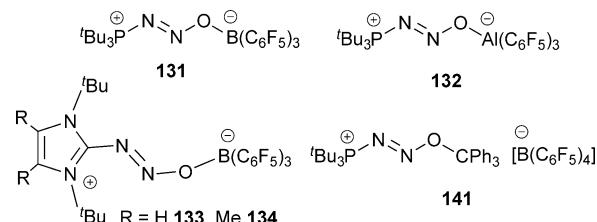
Die analogen Reaktionen der FLPs mit SO_2 führen zur Bildung der inter- und intramolekularen FLP-Addukte $'\text{Bu}_3\text{PSO}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**126**) bzw. $\text{Mes}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SO}_2)$ (**127**)^[105] Während die Bindungsverhältnisse ähnlich zu denen der CO_2 -Addukte sind, weisen diese Verbindungen eine pseudo-pyramidal Geometrie und damit ein Chiralitätszentrum am Schwefelatom auf. Analoge intramolekulare FLPs mit unterschiedlichen Substituenten an der verbrückenden Einheit wurden ebenfalls mit SO_2 umgesetzt, sodass die diastereomeren Verbindungen $\text{Mes}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SO}_2)$ (**128**) und $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SO}_2)$ (**129**) hergestellt werden konnten (Schema 47). In diesen Fällen wurden die Produkte mit Diastereomerieverhältnissen von 3:1 bzw.



Schema 47. FLP/ SO_2 -Addukte.

8:14 erhalten.^[105] Die entsprechende Reaktion mit dem Norbornen-verbrückten FLP ergab eine Mischung der beiden Diastereomere der Verbindung $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SO}_2)$ im Verhältnis von 5:2.^[80a]

Intermolekulare FLPs wurden zur Fixierung von N_2O verwendet. Die Verbindung $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**131**) (Schema 48) weist inäquivalente N-Atome auf, was konsis-



Schema 48. Beispiele für FLP/ N_2O -Addukte.

tent mit der PNNOB-Einheit ist, die kristallographisch bestätigt wurde.^[106] Die Phosphan- und $\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Fragmente befinden sich in *trans*-Anordnung bezüglich der N=N-Einheit. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass bei der Verwendung von kleineren und weniger basischen Phosphanen Oxidation der Phosphane und Freisetzung von N_2 erfolgt. Die Verbindung **131** ist stabil, verliert allerdings Dimethylstoffs durch Erhitzen auf 135°C für zwei Tage oder durch Photolyse für 5 min, was auf eine notwendige Isomerisierung der N=N-Bindung zur Freisetzung von N_2 hindeutet. Die analogen Verbindungen $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**132**) wurde auf ähnliche Weise hergestellt, wobei genauestens auf die Stöchiometrie geachtet werden musste.^[107]

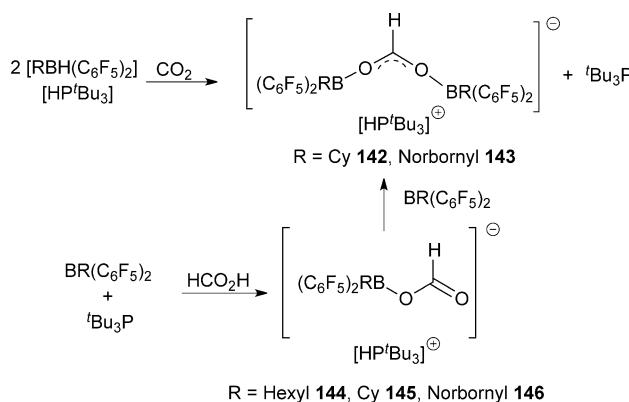
Carbene sind starke Donoren, und folglich fixieren carbensubstituierte FLPs ebenfalls N_2O , wodurch die Verbindungen ($\text{C}_3\text{R}_2(\text{N}'\text{Bu})_2\text{N}_2\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [$\text{R} = \text{H}$ (**133**), Me (**134**)] gebildet werden (Schema 48).^[95d] Severin und Mitarbeiter haben gezeigt, dass Carbene in Abwesenheit von Boranen mit N_2O zu den entsprechenden Harnstoffderivaten reagieren,^[108] wogenen die Verwendung eines FLP zur Fixierung des intakten N_2O führt.^[95d]

Die Bildung von FLP/ N_2O -Addukten toleriert die Verwendung von wesentlich schwächeren Lewis-Säuren, sodass die Bildung von $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ph}$ (**135**) ebenfalls beobachtet wurde.^[109] Gleichermaßen wurde die Verbindung $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (**136**) hergestellt und in Lewis-Säure-

Austauschreaktionen verwendet, wodurch eine Vielzahl an analogen Verbindungen hergestellt wurde, in denen die schwache Lewis-Säure durch andere, stärker elektrophile Borane ersetzt wurde.^[109] So führte die Umsetzung mit einer Reihe von verschiedenen Boranen z. B. zu 'Bu₃P(N₂O)BR₂R' [R = C₆F₅, R' = Mes (**137**); R = C₆F₅, R' = OC₆F₅ (**138**); R = R' = C₆F₄-p-H (**139**)] oder dem Bisboran-Derivat 'Bu₃P(N₂O)B(C₆F₅)₂C₆F₄(C₆F₅)₂B(N₂O)P'Bu₃ (**140**).^[109] Dieses Austauschprotokoll kann auch auf andere als Borbasierte Lewis-Säuren angewendet werden, was durch den Zugang zu dem Trityl-Derivat ['Bu₃P(N₂O)CPh₃][B(C₆F₅)₄] (**141**) gezeigt wurde (Schema 48).

4.2. CO₂-Reduktionen

In einer bahnbrechenden Publikation berichteten O'Hare und Ashley^[110] 2009 über die Möglichkeit der Reduktion von CO₂ durch FLPs. Durch die Verwendung einer 1:1-Mischung des FLP Tetramethylpiperidin(TMP)/B(C₆F₅)₃ in einer H₂-Atmosphäre wurde CO₂ nach 6 Tagen bei 160°C quantitativ zu CH₃OB(C₆F₅)₂ umgesetzt, was zur Isolierung von Methanol in 17–25% Ausbeute führte. Kurz darauf zeigten Piers und Mitarbeiter,^[111] dass die Hydrosilylierung von CO₂ mit TMP/B(C₆F₅)₃ über ein Silylcaramat und [TMPH][HB-(C₆F₅)₃], das zu dem Formiat-Derivat [TMPH][HCO₂B-(C₆F₅)₃] umgewandelt wird, verläuft. Ein Überschuss an B-(C₆F₅)₃ und Triethylsilan führt zu einer katalytischen Hydrosilylierung des Formiatosilans zu CH₄ und (Et₃Si)O.^[111] Unabhängige Reaktionen mit den Salzen ['Bu₃PH][RBH(C₆F₅)₂] (R = Cy, Norbornyl) führten zur Bildung der Verbindungen ['Bu₃PH][(C₆F₅)₂BR₂(μ-HCO₂)] [R = Cy (**142**), Norbornyl (**143**)]. Die verwandten Systeme ['Bu₃PH][(C₆F₅)₂BR-(HCO₂)] [R = Hexyl (**144**), Cy (**145**), Norbornyl (**146**)] (Schema 49) wurden hingegen aus den Reaktionen der FLPs

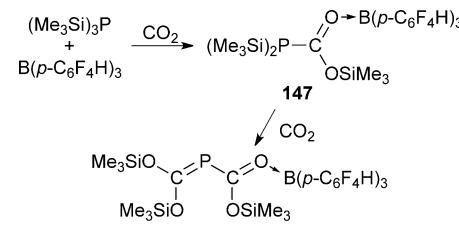


Schema 49. Reaktionen von Phosphoniumborat-Salzen mit CO₂.

mit Ameisensäure erhalten. Zusätzliches Boran, hinzugefügt zu **142** oder **143**, führt zu einem zweiten synthetischen Zugang zu Bisboranformiat-Verbindungen.

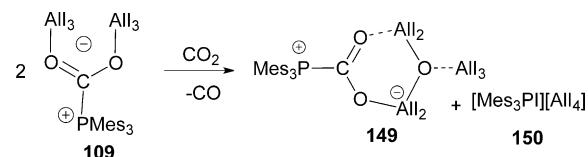
In einer ähnlichen stöchiometrischen Reduktion von CO₂ reagiert das FLP (Me₃Si)₃P/B(p-C₆F₄H)₃ in Pentan mit CO₂ zum CO₂-silylierten Produkt ((Me₃Si)₂PC(OSiMe₃)O)B-

(p-C₆F₄H)₃ (**147**).^[112] In CH₂Cl₂ wurde eine Folgereaktion mit CO₂ zum doppelten Insertionsprodukt ((Me₃SiO)₂C=P-C(OSiMe₃)=O)B(p-C₆F₄H)₃ (**148**) beobachtet (Schema 50). Diese Produkte könnten durch eine FLP-induzierte CO₂-Fixierung und anschließende Silylgruppenwanderung gebildet worden sein.



Schema 50. Reaktion von (Me₃Si)₃P mit CO₂ und einem Boran.

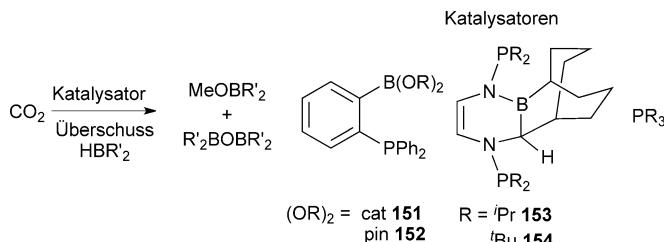
Die Reaktion von Mes₃P(CO₂)(AlX₃)₂ [X = Cl (**107**); Br (**108**); I (**109**)]^[113] mit H₃NBH₃ fand in weniger als 15 min statt. Die Produktmischung lieferte nach Hydrolyse Methanol. Der Verbrauch von CO₂ und die Bildung der Al-Methoxy-Verbindung konnten durch ¹³C-NMR-Spektroskopie und Markierungsexperimente nachgewiesen werden.^[114] Interessanterweise konnte gezeigt werden, dass **109**, wenn es für 16 h CO₂ ausgesetzt ist, zu den Produkten Mes₃PC(OAlI₂)₂OAlI₃ (**149**) und [Mes₃PI][AlI₄] (**150**) unter Freisetzung von CO führt (Schema 51). Der Mechanismus für letztere Re-



Schema 51. Reaktion von **109** mit CO₂.

aktion wurde untersucht, wobei festgestellt wurde, dass die Reaktion erster Ordnung sowohl in CO₂ als auch in **109** ist. Die Reduktion von CO₂ verläuft also vermutlich über einen dissoziativen Prozess, in dem die Lösungsmittelkomplexbildung von AlX₃ die Reduktion von CO₂ zu CO initiiert. Diese Auffassung wird durch weitere experimentelle Hinweise, z. B. die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in der Gegenwart von [Mes₃PM_e][AlI₄], gestützt. Ein nukleophiler Angriff eines Phosphans führt in einem barrierefreien Prozess zur Freisetzung von CO.

Kürzlich konnten Fontaine und Mitarbeiter^[6f] die Reduktion von CO₂ in der Gegenwart von HBpin mithilfe von 1 Mol-% des P/B-FLP-Katalysators Ph₂PC₆H₄Bpin (**151**) beschreiben, die zur Bildung von MeOBpin und O(Bpin)₂ mit einer TOF von 973 h⁻¹ und TONs bis zu 2950 bei 70°C führt. Die Autoren betonten, dass kein Addukt zwischen dem Katalysator und CO₂ beobachtet wurde, was andeutet, dass der ambiphile Katalysator nur schwach mit CO₂ wechselwirkt. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Verbindung



Schema 52. Katalytische Reduktion/Hydroborierung von CO_2 .

$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{Bpin}$ (**152**) in Gegenwart von $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ ein effektiver Katalysator für die Reduktion von CO_2 ist (Schema 52).^[66]

In einer ähnlichen Studie konnte die Reduktion von CO_2 mit den Boranen HBpin, HBCat und $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ durch die P/B-Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NPR}_2)_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$ [$\text{R} = \text{iPr}$ (**153**), $\text{R} = \text{'Bu}$ (**154**)] erreicht werden, die zur Bildung von Methoxyboranen und BOB-Verbindungen führte (Schema 52).^[116] Die verwendeten Katalysatoren stammen aus der Reaktion des NHC $\text{C}_3\text{H}_2(\text{NPR}_2)_2$ mit 9-BBN, die eine Hydrid-Wanderung, Carben-Ringöffnung und einen B-C-Bindungsbruch mit anschließender Ausbildung einer B-N- und einer C-C-Bindung umfasst.

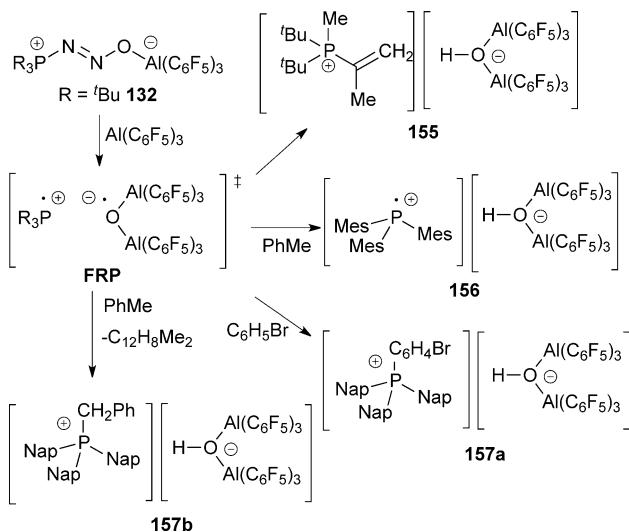
Kürzlich zeigten Wang und Stephan,^[117] dass die Reduktion von CO_2 mit 9-BBN durch Phosphoran katalysiert wird. Zum Beispiel reichten 0.02 Mol-% $\text{'Bu}_3\text{P}$ aus, um CO_2 zu einer Mischung aus $\text{MeOB}(\text{C}_8\text{H}_{14})$ und $\text{O}(\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ zu reduzieren. Bei dieser Reaktion wurden 98 % Ausbeute erhalten, bei einer TON von beinahe 5500 und einer TOF von 170 h^{-1} . Stöchiometrische Reaktionen führen zur Bildung der Verbindung $(\text{R}_3\text{PCH}_2\text{O})(\text{HC(O)O})\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})$, die vermutlich ein Intermediat des Reduktionsprozesses ist.

4.3. N_2O und C-H-Bindungsaktivierung

Die Addition eines weiteren Äquivalents eines Alans an $\text{'Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**132**)^[107] resultiert in der Freisetzung von N_2 und der Bildung des kurzlebigen „frustrierten Radikalpaars“ (FRP) $[\text{R}_3\text{P}\cdot]^+[(\mu\text{-O}\cdot)(\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2^-]$, welches entweder Alkyl- oder Aryl-C-H-Bindungsaktivierung hervorruft. Wurden $\text{'Bu}_3\text{P}$ und $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Tol}$ im Verhältnis 1:2 dem Gas N_2O ausgesetzt, so wurde die Verbindung $[\text{'Bu}_2\text{PMe}(\text{C}(\text{CH}_2)\text{Me})][(\mu\text{-OH})(\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**155**) gebildet (Schema 53).^[107] Hier aktiviert das FRP eine C-H-Bindung einer der *tert*-Butylgruppen am Phosphor, was zu dem hydroxyverbrückten Anion führt. Eine Methylwanderung führt schließlich zur Bildung des Kations.

Die Verwendung von Mes_3P und $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Tol}$ in der analogen Reaktion mit N_2O ergibt die tief violette Verbindung $[\text{Mes}_3\text{P}\cdot][(\mu\text{-OH})(\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**156**) (Schema 53).^[107] Die Gegenwart des Radikalkations wurde durch EPR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt. Das Lösungsmittel Toluol wurde als der Ursprung des H-Atoms in dem diamagnetischen Anion identifiziert, da GC-MS-Analysen die Produkte einer Toluol-Radikalkupplung aufzeigten.

Die Verwendung von $(\text{Nap})_3\text{P}$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Tol}$ und N_2O resultierte in der Isolierung des Produktes $[(\text{Nap})_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^-$



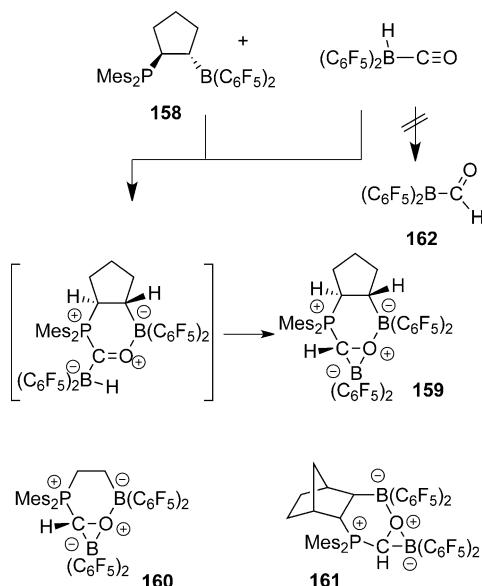
Schema 53. C-H-Aktivierung durch kurzlebige FRPs.

$[(\mu\text{-OH})(\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**157b**), das von der Reaktion des FRP und Toluol stammt. Wird die Reaktion in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ durchgeführt, kann die Verbindung $[(\text{Nap})_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{Br}][(\mu\text{-OH})(\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**157a**) erhalten werden, in der eine Aryl-C-H-Bindung des Brombenzols aktiviert wurde (Schema 53).^[107]

5. CO-Reduktion

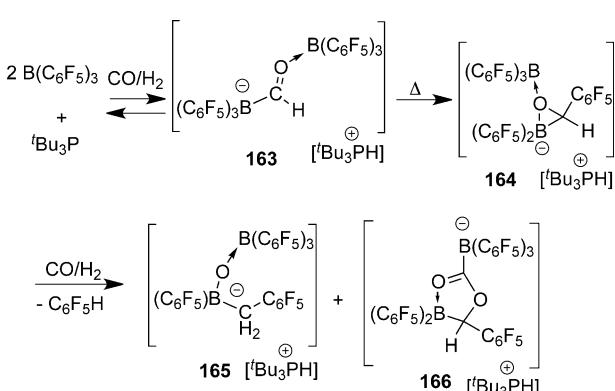
Trialkylborane reagieren mit Kohlenmonoxid unter Insertion in die B-C-Bindung. Diese Reaktion wurde für die Synthese von Alkoholen und, mit Variationen, von Ketonen und Aldehyden genutzt.^[118] Im Gegensatz dazu reduzieren [B]-H-Borane Kohlenmonoxid nicht. Schon 1937 berichteten Schlesinger und Burg^[119] über die Bildung des Boran-Carbonyls $[\text{BH}_3\text{-CO}]$ durch die Umsetzung von B_2H_6 und CO. Das Boran-Carbonyl geht keine Umlagerungsreaktion zur Bildung einer borgebundenen Formyl-Einheit ein. Stattdessen dissoziert diese niedrigsiedende Verbindung beim Erwärmen.

Die FLP-Chemie kann diese Situation grundlegend ändern. Erker et al. haben gefunden, dass Piers' Boran $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ mit CO zu dem entsprechenden Boran-Carbonyl-Addukt $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}\cdot\text{CO}]$ reagiert. Dieses wurde isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[120] Wenn jedoch eine $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2/\text{CO}$ -Mischung mit z.B. dem in situ generierten FLP **158** umgesetzt wurde, so wurde CO sauber zu einer Formyl-Einheit reduziert, die seitlich an das Boratom koordiniert ist. Die C-O-Einheit des „ η^2 -Formylborans“ in **159** ist zudem an das Phosphoran-Lewis-Base/Boran-Lewis-Säure-Paar des FLP-Templats gebunden (Schema 54). Die P/B-FLPs **8** und **93** reagieren analog und ergeben **160** bzw. **161**.^[121] Eine detaillierte DFT-Studie deckte auf, dass die Bildung des Formylboran-Isomers **162** aus $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}\cdot\text{CO}]$ endotherm wäre. Diese thermodynamische Einschränkung kann allerdings durch die Anbindung des Systems an das P/B-FLP-Gerüst umgangen werden. Außerdem ist die Bildung des (η^2 -Formyl)boran-CO-Reduktionsproduktes (z.B. **159**) in ihrer Gesamtheit stark exotherm.



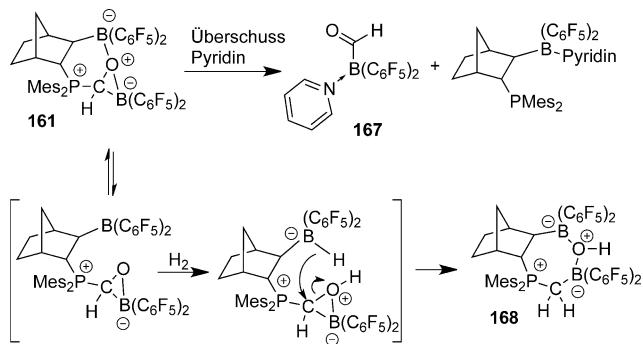
Schema 54. Reduktion von CO durch ein Boran an FLP-Templaten zur Formylstufe.

Ein verwandtes System geht von B(C₆F₅)₃/Bu₃P, CO und H₂ aus. Bei Raumtemperatur wurde das Formylboratsalz **163** erhalten. Durch Erhitzen auf 90°C fand eine Umlagerung zu dem (η^2 -Pentafluorbenzaldehyd)borat-System **164** statt, welches anschließend mit Synthesegas (CO/H₂) zu den Produkten **165** und **166** in einem Verhältnis von etwa 2:3 umgesetzt wurde. Verbindung **165** wird hierbei durch die Hydrierung von **164** gebildet, während Produkt **166** durch eine Carbonylierung von **164** entsteht (Schema 55).^[122]



Schema 55. CO-Reduktion an einem intermolekularen FLP.

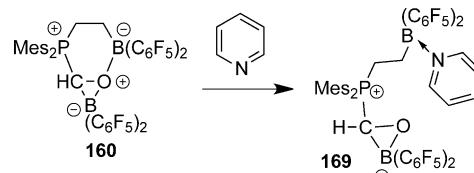
Das nicht existente freie Formylboran **162** wurde vom FLP-Gerüst von **161** durch die Verwendung eines Überschusses an Pyridin als Pyridin-Addukt freigesetzt. Das stabile Pyridin-Addukt **167** wurde isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert (Schema 56). Dieses Addukt **167** geht eine Vielzahl an typischen Carb-aldehyd-Reaktionen ein, wie z.B. Wittig-Olefinierung zum Vinylboran oder Chromat(VI)-Oxidation zur entsprechenden Borcarbonsäure. Beide Produkte wurden als ihre Pyridin-Addukte erhalten.^[120] Der (η^2 -Formylboran)-FLP-Komplex



Schema 56. Bildung und Reduktion von Formylboran.

161 reagiert sogar mit Diwasserstoff unter weiterer Reduktion der Formylgruppe und Spaltung der C-O-Bindung zum Produkt **168**. Es ist wahrscheinlich, dass die Bor-Sauerstoff-Bindung der Borataoxiran-Einheit in Verbindung **161** reversibel geöffnet wird. Dies generiert ein O/B-FLP, welches die heterolytische Spaltung von H₂ bewirkt. Die nachfolgende Öffnung der Oxonium-aktivierten Borataoxiran-Einheit durch Borhydrid führt dann zu dem beobachteten Produkt **168**.^[120]

Dieser vorgeschlagene Reaktionsweg wird durch die Beobachtung gestützt, dass Diethylether mit B(C₆F₅)₃ ein FLP bildet, das Diwasserstoff unter milden Reaktionsbedingungen spaltet.^[48] Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das (η^2 -Formylboran)-FLP-Addukt **160** mit einem Äquivalent Pyridin zu dem entsprechenden Produkt einer B-O-Bindungsspaltung **169** reagiert (Schema 57).^[120]



Schema 57. Reaktion des (η^2 -Formylboran)-FLP-Addukts **160** mit Pyridin.

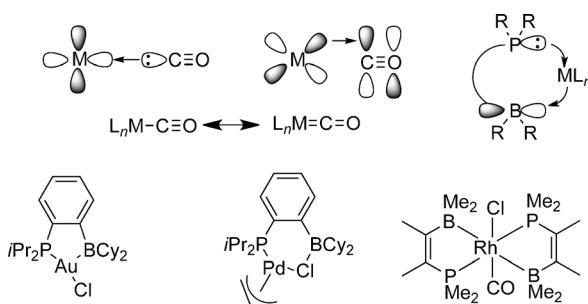
6. Neue kooperative FLP-Reaktionen

Die gleichzeitige Präsenz von Lewis-Säuren und Lewis-Basen in der gleichen Lösung eröffnet Möglichkeiten zu neuen kooperativen Reaktionen. Die heterolytische Spaltung von Diwasserstoff durch FLPs ist das bekannteste Beispiel, aber auch Beispiele für andere Arten von neuen kooperativen Reaktionen sind in der Literatur zu finden. Im Folgenden berichten wir über einige dieser neuen Entwicklungen.

6.1. An Übergangsmetalle erinnerndes Verhalten von FLPs

Die Koordination von kleinen Liganden, wie CO oder Isonitril, an Übergangsmetalle kann mit dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschrieben werden.^[123] Die Bindung

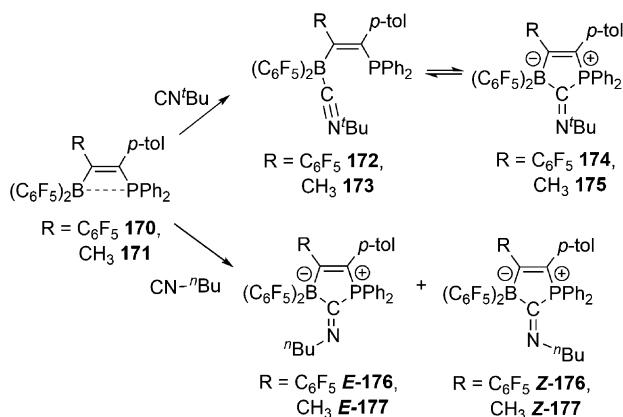
setzt sich danach aus zwei Teilen zusammen, einer dativen Bindung des freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom mit einem leeren d-Orbital des Metalls und einer Rückbindung aus einem besetzten Metall-d-Orbital mit dem antibindenden π^* -Orbital des Liganden (Schema 58). Es ist schon früh er-



Schema 58. Ambiphiles Verhalten von P/B-Systemen.

kannt worden, dass gemischte Boran/Phosphan-Liganden auf eine ähnliche Weise an d-Metalle binden können. Der Phosphan-Donor und der Boran-Akzeptor gehen ähnliche Wechselwirkungen mit den leeren bzw. besetzten d-Orbitalen ein. Allerdings sind in diesem Fall die Donor- und Akzeptorfunktionen an unterschiedlichen Atomen lokalisiert. Derartige ambiphile Donor/Akzeptor-Chelatliganden sind in der Übergangsmetallchemie benutzt worden.^[6] Einige typische Beispiele sind in Schema 58 dargestellt.

Die Donor/Akzeptor-Eigenschaften der FLPs lassen vermuten, dass es möglich sein könnte, dass FLPs in Analogie zu Metallzentren mit kleinen Molekülen reagieren. Dieser Gedanke wurde durch die Umsetzung von verschiedenen ungesättigten vicinalen FLPs mit Isocyaniden überprüft. Die Verbindungen **170** und **171** wurden durch 1,1-Carboborierungen hergestellt (Schema 59).^[124] Diese FLPs addieren be-

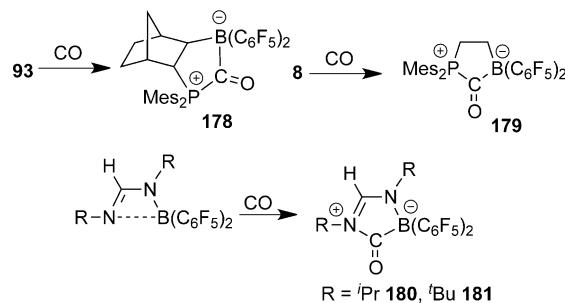


Schema 59. Kooperative P/B-FLP-Addition an Isocyanide.

reitwillig *tert*-Butylisocyanid zu den kristallinen Boran-‘BuNC-Addukten **172** und **173**. Allerdings stehen diese Verbindungen in Lösung im Gleichgewicht mit den Ausgangsmaterialien und den Isomeren **174** und **175**. Die letztgenannten Verbindungen wurden durch kooperative P/B-Ad-

ditionen an die Isonitrile gebildet. Durch die Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen *n*-Butylisocyanids wurde ausschließlich die Bildung der kooperativen Additionsprodukte **176** und **177** beobachtet, welche als *E/Z*-Isomerenengemisch erhalten werden konnten. Die *E*-Isomere konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden.^[125]

Einige gesättigte vicinale P/B- und N/B-FLPs zeigen ein ähnliches Verhalten gegenüber Kohlenmonoxid. Beispielsweise reagieren die FLPs **93**, **8**^[126] sowie das Bor-Imidin HC(NR)₂B(C₆F₅)₂ (R = ‘Pr, ‘Bu) mit CO in einer kooperativen P/B-Addition zu den jeweiligen verbrückten Carbonyl-Addukten **178–181** (Schema 60). Diese Verbindungen wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert (**178–181**: IR: $\tilde{\nu}$ (CO) = 1791, 1714, 1713 cm⁻¹).



Schema 60. Kooperative FLP-Addition an CO.

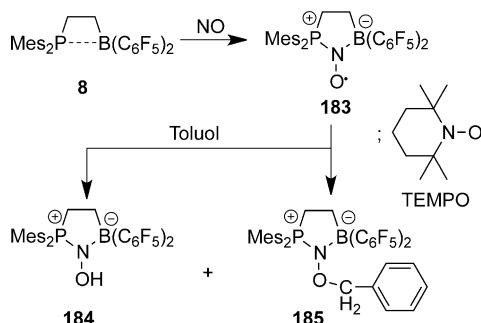
Während das einfache Boran-Carbonyl-Addukt nicht in Lösung beobachtet wurde, wurde, unter Verwendung des H₂-Additionsprodukts **94** als geschütztes FLP, das intakte FLP **93** durch die Gasphase in eine CO-dotierte Argon-Matrix^[126a] transportiert. Dies lieferte das Boran/CO-Addukt **182** bei 10–35 K (IR: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2196 cm⁻¹; vgl. freies CO: 2143 cm⁻¹). Berechnungen zeigten, dass **94** in der Gasphase weniger stabil ist als in Lösung und bei Sublimation schnell H₂ verliert (Schema 61).



Schema 61. Bildung eines FLP-Carbonyl-Addukts in einer Tieftemperatur-Argonmatrix.

6.2. FLP-Reaktionen mit NO: persistente Nitroxid-Radikale

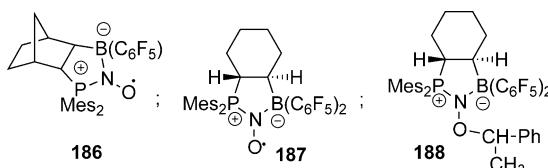
Die konzeptionelle Beziehung zwischen Metall-Carbonyl- und Metall-Nitrosyl-Komplexen lässt vermuten, dass einige intramolekulare FLPs vielleicht ebenfalls kooperativ an Stickstoffmonoxid (NO) addieren. Tatsächlich reagiert das ethylenverbrückte P/B-FLP **8** leicht mit NO unter Bildung des neuen fünfgliedrigen heterocyclischen FLP/NO-Radikals **183** (Schema 62).^[127] Das persistente Nitroxid-Radikal **183**



Schema 62. Bildung und Reaktion eines persistenten FLP/NO-Radikals.

wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse [$d(\text{N-O}) = 1.296(2)$ Å vs. 1.151 Å im freien NO] und EPR-Spektroskopie [$A(^{14}\text{N}) = 18.5$ MHz vs. 43.5 MHz in TEMPO] charakterisiert. Diese Verbindung ist ein reaktives sauerstoffzentriertes Radikal, ähnlich TEMPO, und reagiert leicht mit einer Reihe von Substraten unter H-Atom-Abstraktion. Beispielsweise reagiert 183 mit Toluol zu den diamagnetischen FLP/NOH-(184) und FLP/NO-Benzyl-Produkten (185).

Verschiedene FLP-NO-Radikale können aus der Reaktion der gesättigten vicinalen P/B-FLPs mit NO (Schema 63)



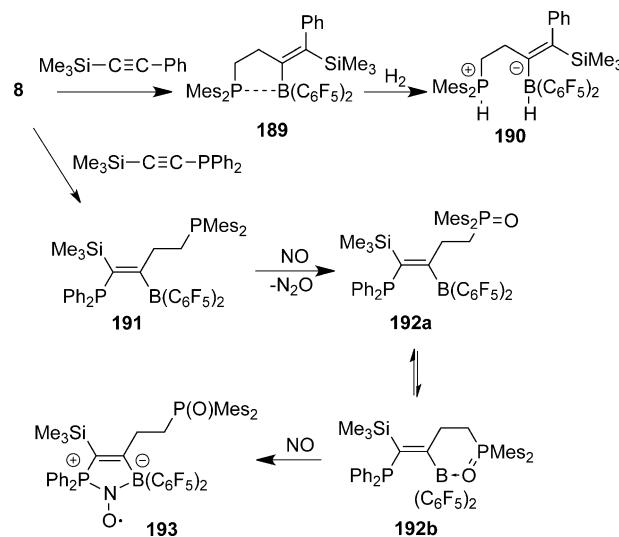
Schema 63. FLP/NO-Nitroxid-Radikale und ein benzylisches Derivat.

erhalten werden.^[127] Die Kinetik und der Reaktionsmechanismus der Bildung des FLP/NO-Systems 186 wurden sehr ausführlich untersucht.^[128] Die Verbindung 187 und ihr Benzyl-Derivat 188 wurden in der Nitroxid-vermittelten kontrollierten Polymerisation von Styrol verwendet.^[127]

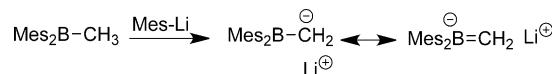
Die 1,1-Carboborierung eignet sich hervorragend zur Modifizierung von intramolekularen FLP-Systemen. Die Ringerweiterungsreaktion von 8 mit Trimethylsilylphenylacetylen ist ein typisches Beispiel, bei dem das C₃-verbrückte Derivat 189 entsteht. Während diese Verbindung unter milden Reaktionsbedingungen H₂ heterolytisch spaltet und zu 190 reagiert (Schema 64),^[129] bindet das analoge 1,1-Carboborierungsprodukt 191, welches aus der Reaktion von 8 mit Trimethylsilyl(diphenylphosphino)acetylen gebildet wurde, NO kooperativ unter Bildung des FLP/NO-Radikals 193 (Schema 64). Diese Reaktion wird durch die Bildung des Phosphanoxids^[130] 192 eingeleitet. Im Gegensatz dazu reagiert 189 nicht mit NO.

6.3. FLP-Wege zu Borataalkenen

Borataalkene sind Resonanzstrukturen der α -Boryl-Carbonanionen, die aufgrund der hohen Lewis-Azidität der



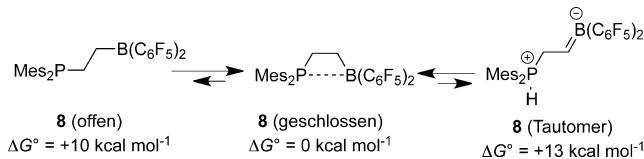
Schema 64. Durch 1,1-Carboborierung erhaltene FLPs.



Schema 65. Bildung eines α -Boryl-Kations.

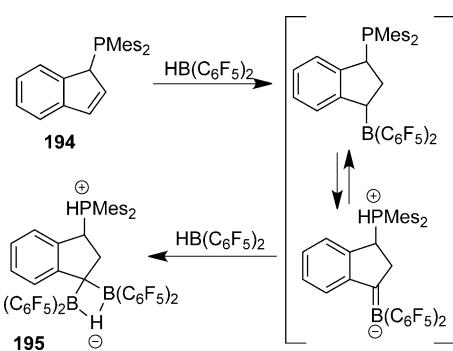
Borane nur in besonderen Fällen durch eine direkte Deprotonierung der Borane hergestellt werden können (Schema 65).^[131] Diese Verbindungen können als FLPs mit direkt benachbarten Donor- und Akzeptor-Funktionen angesehen werden. Die Chemie dieser Verbindungsklasse findet zunehmend Beachtung.^[132]

Die pK_a -Werte einiger $\text{RCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Borane wurden kürzlich durch eine DFT-Rechnung bestimmt. Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie der pK_a -Wert des Cyclopentadiens. Obwohl diese Systeme sehr C-H-sauer sind, muss in den meisten FLP-Reaktionen die Teilnahme des $[\text{PH}]^+/\text{[Borataalken}]^-$ -Tautomers nicht berücksichtigt werden (Schema 66). Allerdings kann es Ausnahmen geben, wenn

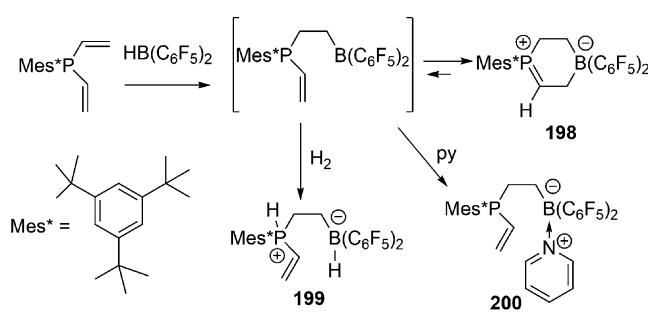


Schema 66. Gleichgewicht von 8 unter Bildung des Phosphonium/Borataalken-Tautomers (Gibbs-Energien durch DFT-Rechnungen ermittelt).

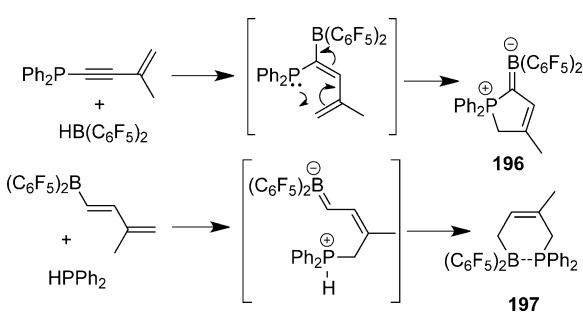
zusätzliche Carbanionen-stabilisierende Faktoren ins Spiel kommen. Die Umsetzung des Phosphanyl-Inden-Systems 194 mit einem Überschuss an $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ergab das Produkt 195. Dessen Bildung erfolgte vermutlich über ein stabilisiertes Phosphonium/Borataalken-Zwitterion als Intermediat, welches durch ein weiteres Äquivalent des Hydroborierungsreagens abgefangen wurde (Schema 67).^[133]



Schema 67. Bildung von 195.



Schema 69. FLP-Weg zu einem Methylenphosphoniumborat. Py = Pyridin.



Schema 68. Phosphan-Addition an konjugierte Boryldiene.

Solche zwitterionischen Phosphonium/Borata-Alkene entstehen auch durch interne Phosphan-Addition an konjugierte Dienyl-Boran-Einheiten, wie beispielsweise bei der Bildung von **196** über ein *in situ* generiertes geminales P/B-FLP (Schema 68).^[134] Die nicht katalysierte selektive 1,4-Hydrophosphinierung eines entsprechenden Dienylborans zum cyclischen P-B-Addukt **197** repräsentiert ein analoges intermolekulares Beispiel dieser Reaktion (Schema 68).^[133]

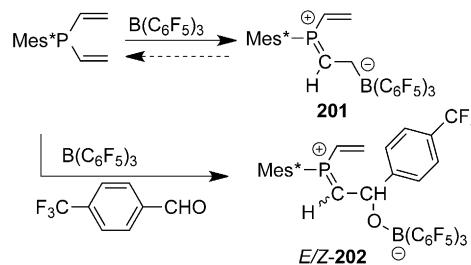
6.4. Der FLP-Weg zu Methylenphosphonium-Systemen

Methylenphosphonium-Verbindungen sind die Phosphor-Analogen der Iminium-Ionen. Diese „Phosphaiiminium“-Kationen sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität selten und können nur unter besonderen Bedingungen isoliert werden, etwa durch die Einführung sperriger Substituenten.^[135] Die FLP-Chemie bietet alternative synthetische Zugänge zu Methylenphosphonium-Systemen und dient der Erschließung neuer Reaktionsweisen solcher Verbindungen.

Viele FLPs gehen 1,2-Additionen an Olefine ein.^[11,136] Eine intramolekulare Variante dieser Reaktionsweise wurde mit einem *in situ* generierten verbrückten Vinylphosphan/Boran-System untersucht. Dazu wurde ein sperriges Aryldivinylphosphan, das den sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(„Supermesityl“)-Substituenten trägt, mit HB(C₆F₅)₂ hydroboriert. Interessanterweise wurde nicht das einfache Hydroborierungsprodukt gebildet sondern stattdessen das heterocyclische intramolekulare Methylenphosphonium-Zwitterion **198** (Schema 69).^[137] Der Heterocyclus **198** weist eine für Methylenphosphonium-Fragmente charakte-

ristische ³¹P-NMR-Resonanz bei +148 ppm auf und zeigt im Festkörper eine P=CH-Bindungslänge von 1.64 Å sowie eine trigonal planare Koordinationsumgebung am Phosphorkern. Die Umsetzung mit Diwasserstoff bzw. Pyridin führt zu den Abfangprodukten **199** bzw. **200**, was darauf schließen lässt, dass **198** und das (unbeobachtete) Vinylphosphan-Isomer im Gleichgewicht stehen (Schema 69).^[137]

Dies ist kein Einzelfall. Die Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ addiert reversibel an einen Vinyl-Substituenten des Aryldivinylphosphans unter Bildung des entsprechenden Methylenphosphonium-Systems **201** (Schema 70).^[137] Diese Spezies

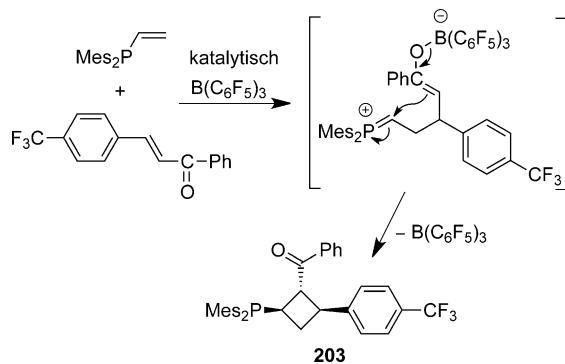


Schema 70. C-C-Kupplungsprodukte der „Enphosphan“-Reaktion.

zeigt eine ähnliche P=CH-Bindungslänge von 1.695(5) Å und weist eine ³¹P-NMR-Resonanz bei +126.6 ppm auf.

Enamine reagieren bekanntermaßen mit einer Vielzahl an Elektrophilen als Kohlenstoff-Nukleophile („Stork“-Reaktion).^[138] Auf analoge Weise reagiert auch das Divinylphosphan oder „Enphosphan“ mit Elektrophilen in Gegenwart von B(C₆F₅)₃. Die Umsetzung mit *p*-Trifluormethylbenzaldehyd ergab beispielsweise ein 0.75:1.0-Gemisch der diastereomeren Methylenphosphonium-C-C-Kupplungsprodukte *E/Z*-**202** (Schema 70).^[137b]

Dieser Reaktionstyp konnte sogar zu einer katalytischen Variante der neuartigen „Phospha-Stork“-Reaktion weiterentwickelt werden. Die Umsetzung des „Enphosphans“ Dimesitylvinyldiphosphan mit dem α,β -ungesättigten Keton in Gegenwart katalytischer Mengen B(C₆F₅)₃ lieferte das trisubstituierte Cyclobutan-Produkt **203**. Diese Verbindung entsteht offenbar durch eine intramolekulare Reaktion eines reaktiven Methylenphosphonium-Elektrophils mit dem benachbarten Borenolat. Auf diese Weise wird unter Bildung von **203** der B(C₆F₅)₃-Katalysator regeneriert (Schema 71).^[137]

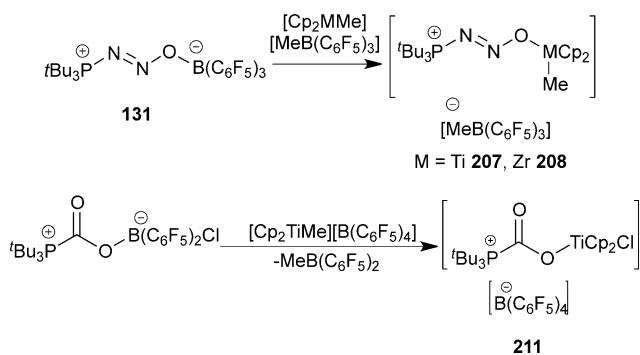


Schema 71. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte „Phospha-Stork“-Reaktion.

7. Übergangsmetall-FLPs

7.1. Gruppe-4-Übergangsmetall-FLPs

Die ersten Konzepte, Übergangsmetalle für FLP-Reaktionen einzusetzen, gehen aus Austauschreaktionen bestimmter N_2O -Verbindungen hervor.^[109] Beispielsweise wurde bei der Reaktion von $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ mit $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ eine Reihe von Zn-Derivaten gefunden, darunter $['\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ (**204**), $('\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**205**) und $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})(\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2$ (**206**).^[139] Auf ähnliche Weise ermöglicht der Austausch mit den frühen Übergangsmetall-Lewis-Säuren $[\text{Cp}_2\text{MMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) einen Zugang zu den Komplexen $['\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{MCp}_2\text{Me}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**207**), Zr (**208**)) (Schema 72).^[109] Basierend auf NMR-spektroskopischen Be-



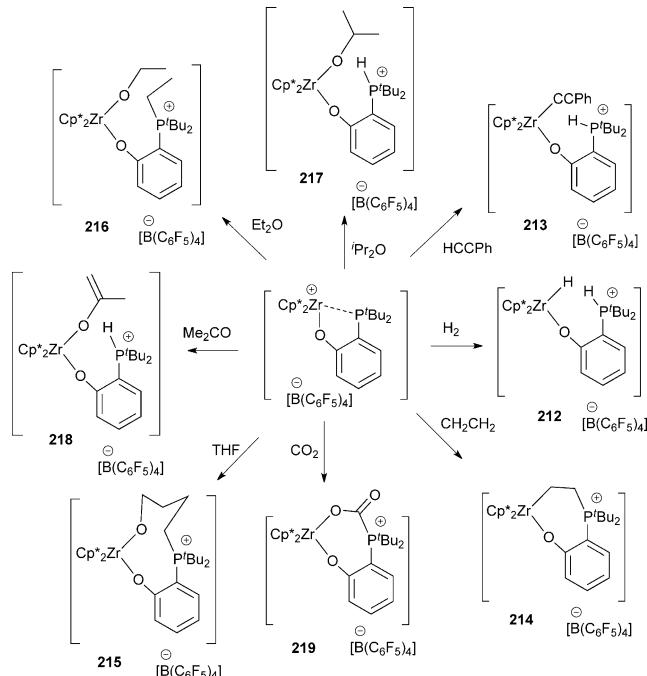
Schema 72. Austauschreaktionen zu Übergangsmetall-FLP-Komplexen. Cp = Cyclopentadienyl.

obachtungen wird für diese Austauschreaktionen ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem zunächst eine Schwächung der B-O-Bindung erfolgt, bevor die eintretende Lewis-Säure gebunden wird.

Anfängliche Versuche, Übergangsmetall-Derivate direkt als Lewis-saure Komponente in FLP-Systemen zu verwenden, waren nicht erfolgreich, da die Kombination $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ /Phosphan kein N_2O aufnimmt. Dagegen führte die Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{OMe})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ /Phosphan und N_2O zum Produkt $['\text{Bu}_3\text{P}(\text{N}_2\text{O})\text{ZrCp}_2^*(\text{OMe})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**210**)^[109] und zeigte so, dass ein praktikabler Zugang zu sol-

chen Komplexen möglich ist, sofern die Systeme sperrig genug sind. Auf ähnliche Weise führt eine Austauschreaktion von $'\text{Bu}_3\text{P}(\text{CO}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ mit dem kationischen Komplex $[\text{Cp}_2\text{TiMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu der metallbasierten FLP/ CO_2 -Spezies $['\text{Bu}_3\text{P}(\text{CO}_2)\text{TiCp}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**211**) (Schema 72).^[193]

Basierend auf diesen erfolgversprechenden Beobachtungen erschlossen Wass und Mitarbeiter^[140] und anschließend auch die Erker-Gruppe^[141] Synthesen und Reaktionen von FLPs mit Übergangsmetallen als Lewis-saurer Komponente. In ihrer Originalpublikation beschreiben Wass et al.^[140a] die Entwicklung der metallbasierten FLP-Spezies $[\text{Cp}_2^*\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{P}'\text{Bu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{Cp}_2^*\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{P}'\text{Bu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Der sterische Anspruch am Phosphor lässt nur eine schwache Wechselwirkung mit dem Lewis-sauren Zr-Kation zu, weshalb diese Systeme als intramolekulare FLPs fungieren. Letztere Verbindung reagiert mit H_2 unter heterolytischer Spaltung zu $[\text{Cp}_2^*\text{ZrH}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{PH}'\text{Bu}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**212**) (Schema 73). Diese Verbindung erwies sich zudem als effektiver Dehydrierungskatalysator von Amminboran.

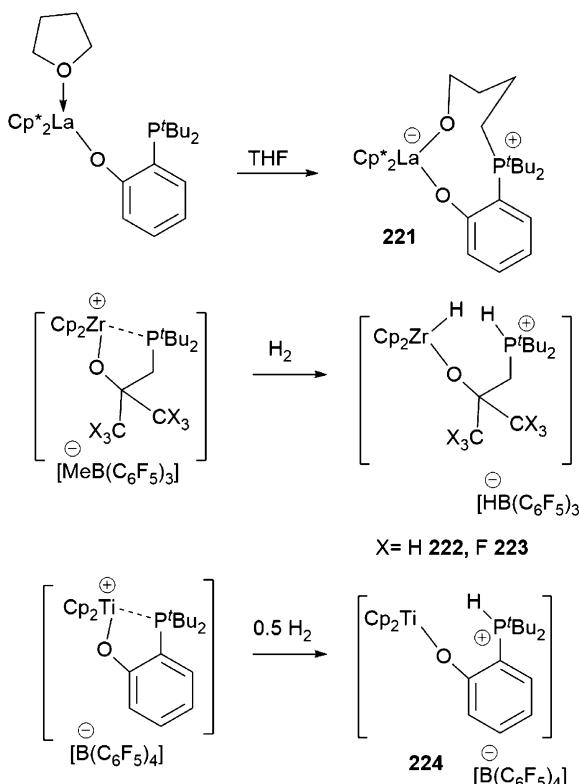


Schema 73. Reaktionen von Übergangsmetall-basierten FLPs. $\text{Cp}^* =$ Pentamethylcyclopentadienyl.

Wass und Mitarbeiter^[140b] konnten diese Klasse von FLPs um die Verbindungen $[\text{Cp}_2^*\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{PR}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{R} = \text{Mes}, \text{iPr}$) und $[\text{Cp}(\text{Cp}^*)\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{P}'\text{Bu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ erweitern, die alle auf die oben beschriebene Weise mit H_2 reagieren. Im Fall von $[\text{Cp}_2^*\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{PMes}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ kann die Aktivierung von H_2 bei Raumtemperatur durch Anlegen von Vakuum bei 60°C rückgängig gemacht werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass diese Spezies Phenylacetylen und Ethylen aktivieren und dabei zu $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CCPh})\text{OC}_6\text{H}_4\text{PHR}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**213**) ($\text{R} = '\text{Bu}$, $\text{Cp}' = \text{Cp}$, Cp^* ; $\text{R} = \text{Mes}$, $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$) bzw. $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}'\text{Bu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**214**) reagieren. Diese Verbindungen reagieren auch mit Alkylhochgeneniden, wobei das P-Atom alkyliert und die entsprechen-

den Halogenide vom Zr-Zentrum abgefangen werden ($X = Cl, F$). Im Fall von $'BuCl$ führt die analoge Reaktion zu einer Freisetzung von Isobutlen und Protonierung des P-Atoms. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass diese metallbasierten FLPs Ringöffnungsreaktionen von THF zu $[Cp_2^*Zr(O(CH_2)_4)OC_6H_4P'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (215) ($Cp' = Cp, Cp^*$) bewirken. Bei Reaktionen mit Et_2O wird ein C-O-Bindungsbruch zu $[Cp_2^*Zr(OEt)OC_6H_4PEt'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (216) beobachtet, während die analoge Reaktion mit $'Pr_2O$ unter Freisetzung von Propen zu $[Cp_2^*Zr(O'Pr)OC_6H_4PH'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (217) führt. Aceton wird zum Enolat-Phosphonium-Salz $[Cp_2^*Zr(OCMe=CH_2)OC_6H_4PH'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (218) deprotoniert. Auch CO_2 -Fixierung ist unter Bildung der Verbindung $[Cp_2^*ZrOC_6H_4P'Bu_2CO_2][B(C_6F_5)_4]$ (219) (Schema 73) möglich, wobei das CO_2 -Molekül, ähnlich wie bei metallfreien FLPs, zwischen dem Phosphan und dem oxophilen Zr-Zentrum gebunden wird. Analog zu metallfreien Systemen reagiert das Produkt der H_2 -Aktivierung $[Cp_2^*ZrHOC_6H_4PH'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (212) mit CO_2 zum entsprechenden Formiat-Produkt $[Cp_2^*Zr(O_2CH)OC_6H_4PH'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (220).

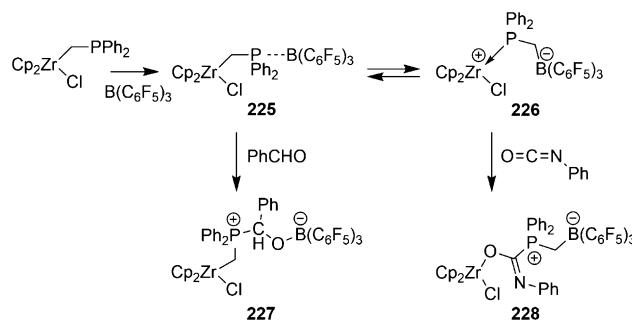
In nachfolgenden Arbeiten erweiterten Wass et al. diese Strategie auf La^{III} -Systeme und zeigten in diesem Zusammenhang, dass $[Cp_2^*LaOC_6H_4P'Bu_2]$ die Ringöffnung von THF zu $[Cp_2^*La(O(CH_2)_4)OC_6H_4P'Bu_2]$ (221) bewirkt (Schema 74).^[140b] Außerdem reagieren die Zr-Analoga des Typs $[Cp_2Zr(OC(CX_3)_2CH_2P'Bu_2)[MeB(C_6F_5)_3]]$ ($X = H, F$) mit H_2 unter Freisetzung von Methan zu $[Cp_2ZrH(OC(CX_3)_2CH_2P(H)'Bu_2)[HB(C_6F_5)_3]]$ ($X = H$ (222), F (223)) (Schema 74).^[142] Das Titan-Analogon $[Cp_2TiOC_6H_4P'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ reagiert durch Reduktion von Ti^{IV} zu Ti^{III} zur



Schema 74. Weitere Beispiele von Übergangsmetall-basierten FLPs.

Verbindung $[Cp_2TiOC_6H_4PH'Bu_2][B(C_6F_5)_4]$ (224), welche sich als aktiver Katalysator bei der Dehydrierung von $Me_2HN \cdot BH_3$ erwies.^[143]

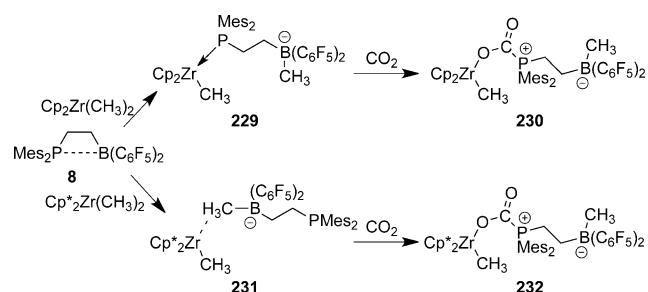
Erker et al.^[144] setzten $B(C_6F_5)_3$ mit Shores (Diphenylphosphanyl-methyl)-zirconocenchlorid-Komplex um. Das resultierende System weist eine Dichotomie im Reaktionsverhalten auf und kann als konventionelles P/B-FLP 225 und/oder als P/Zr⁺-FLP 226 reagieren (Schema 75). Letzteres



Schema 75. Zirconocen-basierte FLPs.

kann durch Abstraktion des σ -Alkyl-Liganden am Zirconium durch $B(C_6F_5)_3$ generiert werden, einer häufig benutzten Aktivierungsreaktion für Gruppe-4-Metallocenkatalysatoren in der homogenen Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation.^[145] Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wurde gegenüber Benzaldehyd die Bildung des Produkts 227 gefunden, während unter leicht veränderten Bedingungen Addition an Phenylisocyanat zum Produkt 228 stattfand (Schema 75). Das Auffinden dieser beiden Produkte steht im Einklang mit einer Gleichgewichtssituation zwischen 225 und 226.^[144]

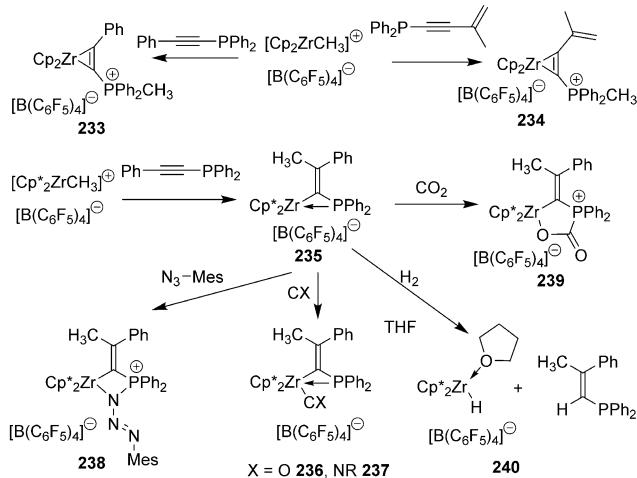
Die Umsetzung von $[Cp_2Zr(CH_3)_2]$ mit dem FLP 8 führt über die übliche Abstraktion eines Methylanion-Äquivalents durch die Boran-Lewis-Säure zu 229 (Schema 76), während



Schema 76. FLPs, gebildet aus dem P/B-System 8 und Zirconium-Alkyl-Komplexen.

das Phosphan-Fragment an das Zirconium koordiniert. Verbindung 229 reagiert dennoch als FLP rasch mit einer Bandbreite an Substraten, darunter mit CO_2 zum Produkt 230. Die analoge Umsetzung von 8 mit dem $[Cp_2^*Zr(CH_3)_2]$ -Komplex liefert das Kontaktionenpaar 231, in dem das Methylborat-Anion an das Zr-Zentrum bindet. Auch diese Verbindung reagiert mit CO_2 und zwar unter Bildung der zu Struktur 230 analogen Spezies 232 (Schema 76).^[146]

Ein alternativer synthetischer Zugang zu aktiven P/Zr⁺-FLPs verläuft über die Umsetzung der Methylzirconocen-Kationen mit Diphenylphosphanyl-substituierten Acetylenen. Da diese Kationen anstelle der Zr-O-Bindung über eine verbliebene Zr-C-Bindung verfügen, sind sie verhältnismäßig Lewis-sauer. Bemerkenswerterweise sind Diphenylphosphanylalkine in der Lage, ein Methylkation von [Cp₂ZrCH₃]⁺ zu abstrahieren und somit das organometallische Salz **233** zu generieren. Dieser neuartige Zugang zu Zr^{II}-Acetylen-Komplexen^[147] wird außerdem durch die analoge Reaktion zwischen dem Phosphanenin und [Cp₂ZrCH₃]⁺ zum Phosphonium-Salz **234** illustriert (Schema 77). Das sterisch an-

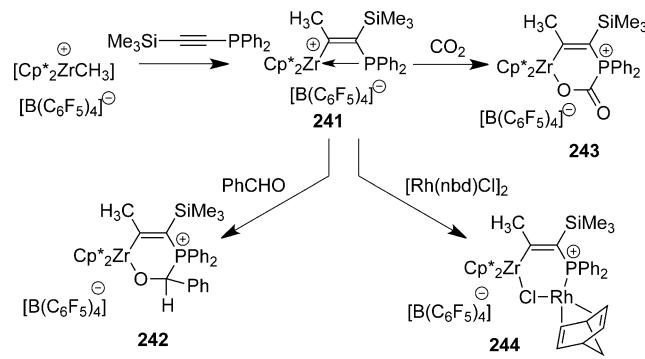


Schema 77. Herstellung von Zr⁺/P-FLPs.

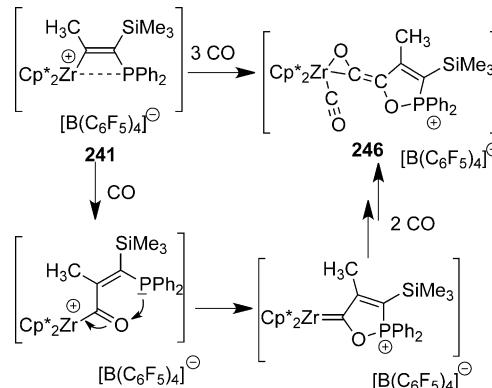
spruchsvollere [Cp₂ZrCH₃]⁺-Kation reagiert im Gegensatz dazu anders. Hierbei erfolgt eine regioselektive Insertion des Donor-funktionalisierten Alkin-Reagens in die Zr-CH₃-Einheit zum ungesättigten geminalen P/Zr⁺-FLP **235** (Schema 77).^[148]

Verbindung **235** zeigt dichotomes Verhalten. Die kleinen Donor-Moleküle CO und RNC koordinieren an das kationische Frühe-Übergangsmetall-Zentrum unter Bildung der Komplexe **236** bzw. **237**. Dagegen reagiert das System **235** mit einer Vielzahl anderer Substrate als normales P/Zr⁺-FLP, wie z. B. mit Mesitylazid oder CO₂ zu den Verbindungen **238** bzw. **239** und mit Diwasserstoff zu **240**.^[141] Das H₂-Molekül wird dabei heterolytisch gespalten, wobei offenbar die zunächst gebildete Phosphonium-Brønsted-Säure die reaktive Zr-C-Bindung aufbricht, was letztendlich zum Produkt **240** führt (Schema 77). Ferner erwies sich das FLP **235** als aktiver Katalysator bei der Hydrierung einiger Alkene und Alkine.^[141]

Wird das [Cp₂ZrCH₃]⁺-Kation dagegen mit Diphenylphosphanyl(trimethylsilyl)acetylen umgesetzt, wird aufgrund der hohen Wanderungstendenz der SiMe₃-Gruppe eine andere Reaktion beobachtet. Bemerkenswerterweise findet dabei eine bisher unbekannte 1,1-Carbozirconierung zum ungesättigten intramolekularen vicinalen P/Zr⁺-FLP **241** statt.^[149] Dieses neuartige P/Zr⁺-FLP reagiert auf typische Weise mit Benzaldehyd oder CO₂ zu den Heterocyclen **242** bzw. **243** (Schema 78) und geht außerdem eine charakteristische bifunktionelle Additionsreaktion mit (Norbornadien)rhodiumchlorid-Dimer zum Komplex **244** ein.



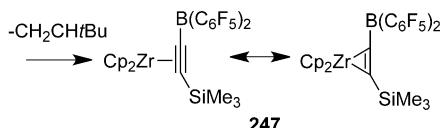
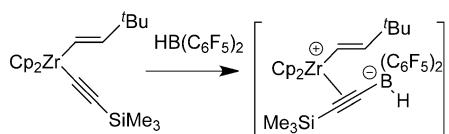
Schema 78. FLP-Reaktionen des Komplexes **241**. nbd = Norbornadien.



Schema 79. Reaktionen des metallhaltigen FLP **241** mit CO.

Mit CO geht das P/Zr⁺-FLP eine ungewöhnliche Reaktion zum Produkt **246** ein, bei der insgesamt drei Äquivalente CO aufgenommen werden (Schema 79).^[149] Bei dieser Reaktion findet vermutlich zunächst die übliche CO-Insertion in die Zr-C- σ -Bindung statt. Durch anschließende Umlagerung über eine kooperative Zr⁺/P-Aktivierung wird ein kurzlebiges reaktives Zr-Carbenkomplex-Intermediat generiert, das dann von zwei weiteren Äquivalenten CO abgefangen wird und zum (η^2 -Keten)zirconium-Carbonyl-Produkt **246** reagiert (Schema 79).

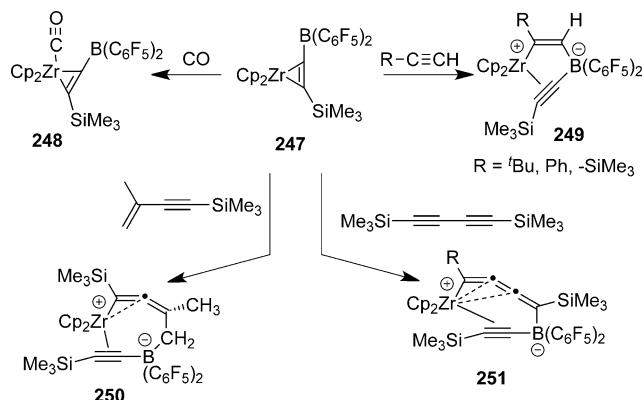
Erker et al.^[150] synthetisierten den ungewöhnlichen (Boryllakin)zirconocen-Komplex **247**, der sich gegenüber einer Reihe ausgewählter Reagenzien als ein außergewöhnliches Zr/B-FLP erwies. Die Synthese dieses Systems erfolgte über die Umsetzung des entsprechenden (σ -Alkenyl, σ -alkinyl)zirconocen-Komplex-Vorläufers mit HB(C₆F₅)₂. Bei dieser Reaktion tritt die Hydroborierung in den Hintergrund; das Boran wirkt bevorzugt als Lewis-Säure und abstrahiert einen σ -Alkinyl-Substituenten vom gewinkelten Metallocen. Das resultierende reaktive Intermediat überträgt dann offenbar ein Hydrid vom Boratom auf das Zirconium-Zentrum, worauf unter reduktiver Eliminierung von *tert*-Butylethen das Zr/B-Produkt **247** gebildet wird (Schema 80). Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt eine η^2 -Koordination des Boryl-, Silyl-substituierten Acetylen an das gewinkelte Gruppe-4-Metallocen mit ausgeprägtem Metallacycloopen-Charakter an.^[147] Der Silyl-Substituent ist deutlich zu dem Zr-Metall abgewandten Seite abgewinkelt, während



Schema 8a. Herstellung des (Borylalkin)zirconium-Komplexes **247**.

der Boryl-Substituent leicht in die Richtung zum Metallatom hin orientiert ist. Zusammen mit der relativ kurzen C-B-Bindung deutet dies auf einen α -Borylcarbanion-Charakter hin.^[131, 133, 134]

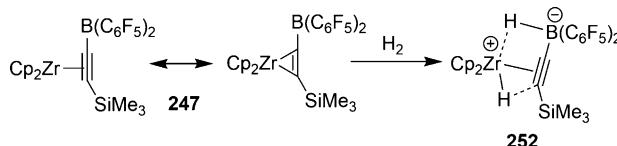
Auch der Komplex **247** zeigt dichotomes Verhalten. Einerseits koordiniert er als koordinativ ungesättigtes (η^2 -Alkin)ZrCp₂-System kleine Donor-Liganden (wie z. B. CO, tBuNC, tBuCN oder THF), wobei die entsprechenden pseudo-tetraedrischen Zirconocen-Komplexe (z. B. der Carbonyl-Komplex **248**) gebildet werden. Andererseits zeigt das System **247** gegenüber einigen monosubstituierten terminalen Alkinen ein FLP-typisches Verhalten, d. h. 1,2-Addition zu den Produkten **249**. Mit konjugierten Eninen oder einem konjuguierten Diin reagiert **247** unter 1,4-Addition zu den Produkten **250** bzw. **251** (Schema 81).^[151]



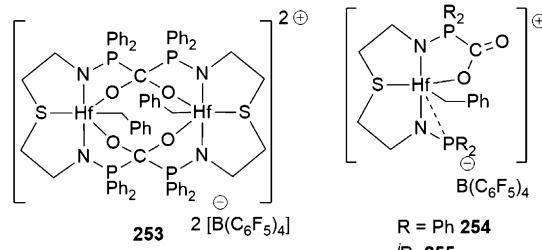
Schema 81. Reaktionen des (Borylalkin)zirconium-Komplexes **247**.

Diese Reaktionen von **247** zeigen FLP-Verhalten an, bei dem das Zirconium-Zentrum als Metall-Lewis-Base^[152] und das benachbarte Boratom als Lewis-Säure fungieren. So ist es auch nicht überraschend, dass **247** mit Diwasserstoff unter milden Bedingungen zum Produkt **252** reagiert (Schema 82).^[150, 151] Dieses organometallische Wasserstoffaktivierungsprodukt erwies sich außerdem als aktiver Hydrierkatalysator.

Andere Arbeiten zeigten, dass der Komplex [S(CH₂CH₂NPPPh₂)₂Hf(CH₂Ph)₂] mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] zu der kationischen Spezies [S(CH₂CH₂NPPPh₂)₂Hf(CH₂Ph)]-[B(C₆F₅)₄] reagiert.^[153] Diese Verbindung bildet ein intramo-



Schema 82. Reaktion des Zr/B-FLP mit Diwasserstoff.

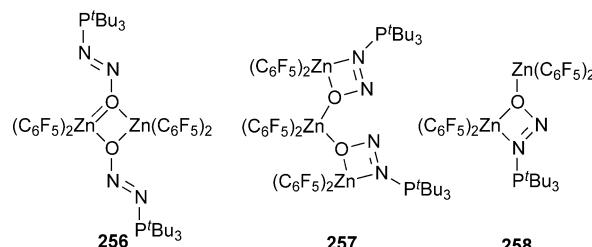


Schema 83. CO₂-Fixierung mit Hafnium/Phosphan-basierten FLPs.

lekulares FLP aus der angehängten Phosphan-Lewis-Base und dem Lewis-sauren Hf-Kation. Dieses FLP reagiert mit CO₂ zur dimeren symmetrischen bimetallischen Spezies [S(CH₂CH₂NPPPh₂)₂Hf(CH₂Ph)(CO₂)₂][B(C₆F₅)₄]₂ (253) (Schema 83),^[153] in der die CO₂-Moleküle zwischen dem Phosphan und dem Hf-Zentrum gebunden sind. Diese Verbindung liegt in Lösung als monomeres Salz **254** vor. Sie kann in THF ein weiteres Äquivalent CO₂ aufnehmen, was zum Komplex [S(CH₂CH₂NPPPh₂)₂(CO₂)₂Hf(CH₂Ph)][B(C₆F₅)₄] führt. Bei der entsprechenden Reaktion von [S(CH₂CH₂NPP*t*Pr₂)₂Hf(CH₂Ph)₂] mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] und CO₂ wird der analoge Komplex [S(CH₂CH₂NPP*t*Pr₂)₂(CO₂)Hf(CH₂Ph)][B(C₆F₅)₄] (255) gebildet (Schema 83).^[153]

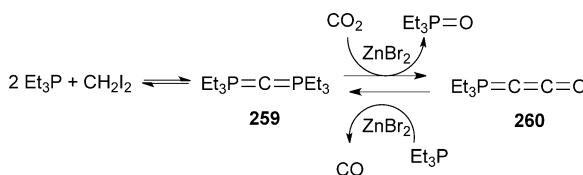
7.2. FLPs mit späten Übergangsmetallen

Eine frühe Syntheseroute zu FLP-Systemen mit späten Übergangsmetallen basiert auf Austauschreaktionen. Bei Umsetzungen von 'Bu₃P(N₂O)B(C₆H₄F)₃ mit [Zn(C₆F₅)₂] wurde die Bildung verschiedener Produkte in Abhängigkeit von der Stöchiometrie gefunden. Auf diese Weise wurden die Spezies [^tBu₃P(N₂O)Zn(C₆F₅)₂]₂ (256), [^tBu₃P(N₂O)Zn(C₆F₅)₂Zn(C₆F₅)₂] (257) und [^tBu₃PN₂O(Zn(C₆F₅)₂)₂] (258) isoliert (Schema 84).^[139] Diese Verbindungen repräsentieren die ersten Metallkomplexe, in denen der Bindungsmodus von N₂O eindeutig nachgewiesen wurde.



Schema 84. Produkte des Austauschs zwischen P/B-N₂O-Komplexen und Zn(C₆F₅)₂.

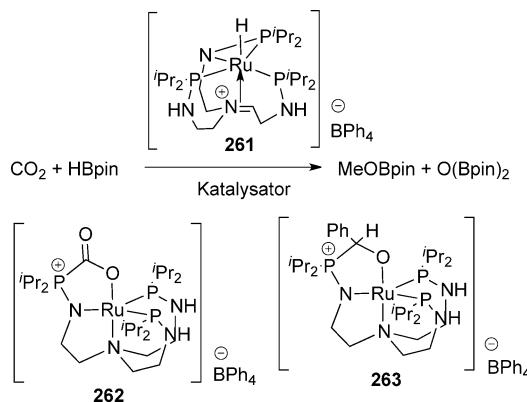
Aufgrund der geringeren Oxophilie des Zn war dessen Verwendung auch bei der Entwicklung katalytischer Systeme für die CO₂-Reduktion erfolgversprechend. Die Umsetzung von Et₃P und CO₂ in Gegenwart katalytischer Mengen CH₂I₂ und ZnBr₂ erwies sich als praktikable katalytische Methode, das Phosphan unter Freisetzung von CO zu oxidieren.^[154] Hinsichtlich des Mechanismus wird bei dieser Reaktion angenommen, dass zunächst ein Gemisch entsteht, in dem u.a. die Verbindung [(Et₃P)₂C] (259) vorliegt. Dieses Bis-Ylid reagiert mit CO₂ unter Freisetzung von Phosphinoxid zum Phosphaketen 260 (Schema 85). Anschließend wird das



Schema 85. Katalytische Reduktion von CO₂ zu CO und Et₃PO.

Phosphaketen in einer FLP-artigen Addition von Et₃P und ZnBr₂ angegriffen, was zur Freisetzung von CO und Rückbildung des Bis-Ylids führt. In diesem Zusammenhang konnte die Spezies [Et₃P=CH(PEt₃)(COZnBr₃)] isoliert werden, was eine Beteiligung des Zn an diesem Prozess untermauert. Zudem stützen DFT-Rechnungen diesen Mechanismus.^[154]

Ein alternativer Zugang zu FLP-Systemen mit späten Übergangsmetallen basiert auf Amidophosphoran-Liganden an Ru-Zentren. Der Komplex [N((CH₂)₂NHP*i*Pr₂)-((CH₂)₂NP*i*Pr₂)(CHCH₂NHP*i*Pr₂)RuH][BPh₄] (261) verfügt über einen Phosphan-Donor und eine freie Lewis-saure Koordinationsstelle am Ru. Deshalb kann CO₂ aufgenommen werden, was zum Komplex [N((CH₂)₂NHP*i*Pr₂)₂((CH₂)₂NP(CO₂)*i*Pr₂)Ru][BPh₄] (262) führt (Schema 86).^[155] Diese



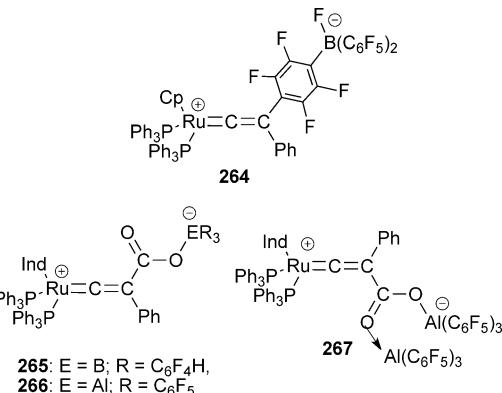
Schema 86. Katalytische Reduktion von CO₂ mit 261 und isolierte Intermediate 262 und 263. HBpin = Pinakolboran.

thermisch stabile Spezies ist nach über einer Woche bei 80°C immer noch in der Lage, CO₂-Reduktionen zu katalysieren. In Gegenwart eines Überschusses an HBpin bilden sich die Produkte MeOBpin und O(Bpin)₂ (Schema 86), während HBcat oder 9-BBN die entsprechenden Reduktionsprodukte

MeOBcat und O(Bcat)₂ bzw. MeOBBN und O(BBN)₂ liefern. Spektroskopische Hinweise deuten auf eine schrittweise Hydroborierung des CO₂ hin. Zusätzlich ist eine Bildung des postulierten Formaldehyd-Intermediats plausibel, da das analoge Benzaldehyd-Derivat [N((CH₂)₂NHP*i*Pr₂)-((CH₂)₂NP(PhCHO)*i*Pr₂)Ru][BPh₄] (263) isoliert werden konnte (Schema 86).

7.3. FLPs mit unterstützenden Metallzentren

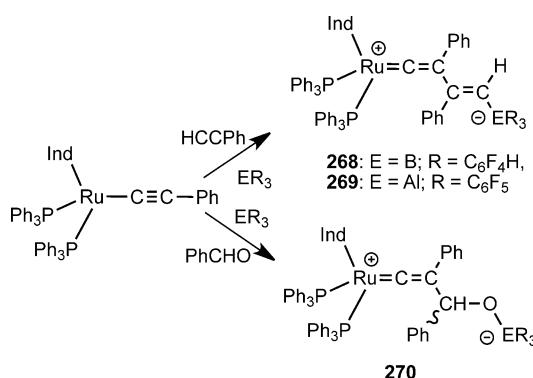
Bei einer anderen Klasse von FLPs mit Übergangsmetallzentren nimmt das Metall keine aktive Rolle in der Lewis-Säure/Base-Chemie ein, sondern beeinflusst über induktive Effekte indirekt die Basizität oder Acidität anderer Reaktionszentren. So ist beispielsweise die Nukleophilie der β -Kohlenstoffatome in Ru-Acetyliden auf π -Wechselwirkungen des Acetylids mit dem Metall zurückzuführen. Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Metallzentrum machen das β -ständige Kohlenstoffatom in [CpRu(PPh₃)₂C≡CPh] zu einer sperrigen Lewis-Base, die in Kombination mit B(C₆F₅)₃ ein FLP bildet. Dieses reagiert durch *para*-Angriff an einem C₆F₅-Ring des Borans zur Spezies [CpRu(PPh₃)₂=C=C(Ph)-(C₆F₅)BF(C₆F₅)₂] (264) (Schema 87),^[156] d.h. in einer Reaktionsweise, wie sie auch bei sterisch anspruchsvollen Phosphan-Donoren in Gegenwart solcher Lewis-Säuren beobachtet wird.



Schema 87. Produkte von Ru-Acetyliden als Basen in FLP-Reaktionen mit CO₂. Ind = Indolyl.

Ein solcher *para*-Angriff kann durch die Verwendung der Lewis-Säuren B(C₆F₄H)₃^[157] oder Al(C₆F₅)₃ verhindert werden. Folglich führen die Reaktionen von [(Indenyl)Ru-(PPh₃)₂(C≡CPh)] mit B(C₆F₄H)₃ oder Al(C₆F₅)₃ und CO₂ zu den Verbindungen [(Indenyl)Ru(PPh₃)₂=C=C(Ph)-(CO₂ER₃)] [ER₃=B(C₆F₄H)₃] (265), Al(C₆F₅)₃ (266)] bzw. [(Indenyl)Ru(PPh₃)₂=C=C(Ph)(C(OAl(C₆F₅)₃)₂)] (267) (Schema 87).^[156]

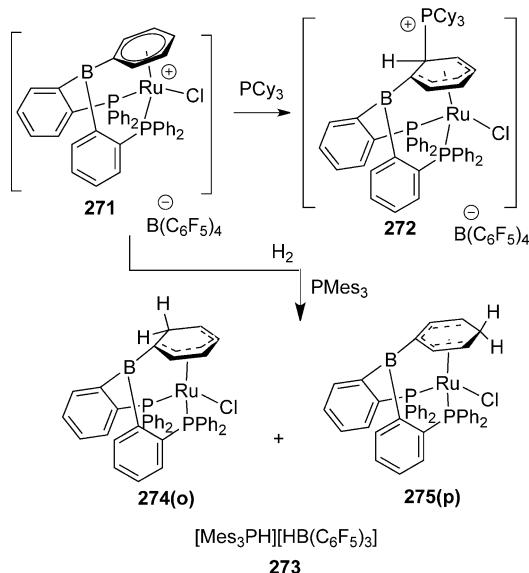
Auf vergleichbare Weise addieren FLPs bestehend aus [(Indenyl)Ru(PPh₃)₂(C≡CPh)] und B(C₆F₄H)₃ oder Al(C₆F₅)₃ an Alkine oder Aldehyde zu den Produkten [(Indenyl)Ru-(PPh₃)₂(=C=C(Ph)C(Ph)=C(H)ER₃)] [ER₃=B(C₆F₄H)₃] (268), Al(C₆F₅)₃ (269)] bzw. [(Indenyl)Ru(PPh₃)₂(=C=C(Ph)CH(Ph)OER₃)] (270) [ER₃=B(C₆F₄H)₃, Al(C₆F₅)₃]



Schema 88. Produkte der Reaktionen von Ru-Acetylid/Lewis-Säure-FLPs mit einem Alkin und einem Aldehyd.

(Schema 88).^[158] Dieses Verhalten ist direkt analog zu dem entsprechender P/B-FLPs.^[159]

Ein weiteres FLP-System, das ein unterstützendes Metallzentrum enthält, wurde mit der Synthese des Komplexes $[(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{B}(\eta^6\text{-Ph})]\text{RuCl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**271**) zugänglich.^[160] Die Reaktion mit einem sterisch anspruchsvollen Phosphan liefert das Donor/Akzeptor-Addukt $[(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{B}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{-o-PCy}_3)]\text{RuCl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**272**) (Schema 89). Die



Schema 89. Donor-Akzeptor und FLP-Reaktionen von **271**.

Lewis-sauerste Stelle im Kation **271** sind die Kohlenstoffatome der Ru-gebundenen π -Aryl-Einheit, was zunächst möglicherweise überraschend sein mag, zumal ein dreifachkoordiniertes Borzentrum vorliegt. Aufgrund der sterischen Frustration dieser Donor/Akzeptor-Wechselwirkung wird keine Reaktion in Gegenwart von PMes_3 beobachtet, was das Vorliegen eines FLP bestätigt. Mit der Kombination **271**/ PMes_3 kann H_2 heterolytisch gespalten werden, was zu einem 2:1-Gemisch der *ortho*- und *para*-substituierten Isomere $[(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{B}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PRuCl}$ (**274(o)**) und (**275(p)**) und $[\text{Mes}_3\text{PH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**273**) führt (Schema 89). Somit fungiert **272** als Kohlenstoff-basierte Lewis-Säure und erwies sich

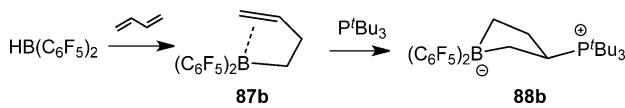
zudem als effektiver Katalysator bei der Hydrierung von Aldimininen bei Raumtemperatur mit einem FLP-typischen Mechanismus, in dem das Metall lediglich eine untergeordnete Rolle spielt.

8. FLP-Additionsreaktionen

Sterisch anspruchsvolle Phosphan/Boran-Kombinationen addieren bekanntermaßen stöchiometrisch an Alkene^[11] und Alkine^[159] unter Bildung der entsprechenden zwitterionischen Phosphonium-Borate. Die Bandbreite dieser stöchiometrischen FLP-Additionen wurde um einige neue Reaktionsbeispiele ergänzt und kürzlich sogar auf katalytische Umsetzungen ausgeweitet. Einige Additionsreaktionen an Cyclopropan-Derivaten sowie Ringöffnungen wurden verallgemeinert und bieten Zugang zu einer Vielzahl neuer Verbindungen für mögliche synthetische Anwendungen.

8.1. FLP-Chemie mit Alkenen

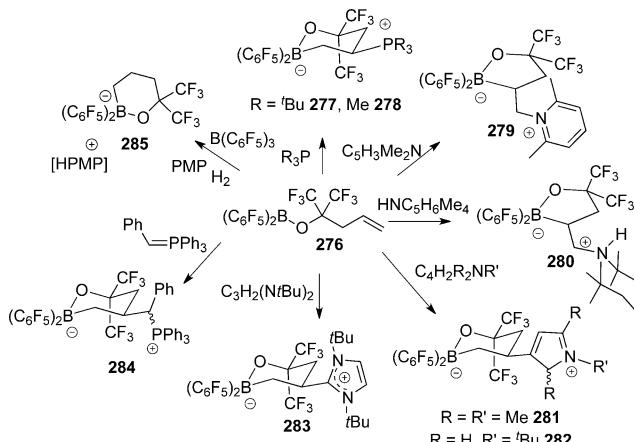
Wie zuvor erwähnt, beobachtete Stephan die Bildung des intramolekularen Van-der-Waals-Komplexes **87** zwischen Olefinen und Lewis-sauren Borzentren (Schema 36 und 90). Solche Spezies ermöglichen die Herstellung einer Vielzahl zwitterionischer Produkte durch einfache Addition unterschiedlicher Lewis-Basen.



Schema 90. Phosphan-Addition an den Van-der-Waals-Komplex **87b**.

Durch Variation der Kettenlänge zwischen Olefin und Bor ist ein unkomplizierter Zugang zum analogen Van-der-Waals-Komplex $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**87b**) möglich, der glatt zur fünfgliedrigen zwitterionischen Verbindung **88b** weiterreagiert (Schema 90).^[79]

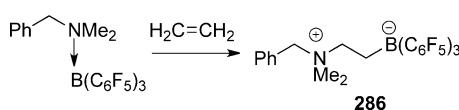
Ferner konnte dieses Konzept auf den Van-der-Waals-Komplex $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) (**276**) ausgeweitet werden.^[161] Diese Verbindung reagiert mit P^tBu_3 oder Me_3P zu den Additionsprodukten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{PR}_3)$ [$\text{R}=\text{P}^t\text{Bu}$ (**277**), Me (**278**)] (Schema 91). In diesen Verbindungen bindet das Phosphan an das interne Kohlenstoffatom der olefinischen Gruppe. Entsprechende Umsetzungen von **276** mit den sperrigen Stickstoff-basierten Nukleophilen 2,6-Lutidin oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin führten ebenfalls zu Additionsprodukten. Die Produkte $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{NR}')$ [$\text{NR}'=\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2\text{N}$ (**279**), $\text{NHC}_5\text{H}_6\text{Me}_4$ (**280**)] stammen im Gegensatz zu **277** und **278** von einer N-Addition an das terminale Kohlenstoffatom der olefinischen Einheit. Auf ähnliche Weise wie bei der Bildung von **277** und **278** addieren Kohlenstoff-basierte Nukleophile wie 1,2,5-Trimethylpyrrol, *N-tert*-Butylpyrrol, 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden und Benzyliden-triphenylphosphoran an das Olefin unter Bildung der



Schema 91. Additionsreaktionen von 276. PMP = Pentamethylpiperidin.

Zwitterionen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{R}')$ [$\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_2\text{Me}_2\text{NMe}$ (**281**), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}'\text{Bu}$ (**282**), 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (**283**), $\text{P}(\text{CHPh})\text{Ph}_3$ (**284**)] (Schema 91). Reaktionen der Base 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP) mit 276 und H₂ führen in Gegenwart einer katalytischen Menge $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Hydrid-Addition an den Van-der-Waals-Komplex 276 unter Bildung des Salzes [HPMP][B(C₆F₅)₂(OC(CF₃)₂CH₂CH₂CH₂)] (**285**) (Schema 91).^[161]

Das Amin-Addukt $\text{PhCH}_2\text{NMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reagiert mit Ethylen über eine intramolekulare Additionsreaktion zum Zwitterion $\text{PhCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**286**) (Schema 92).^[94] Diese Strategie kann auf Donoren mit ange-



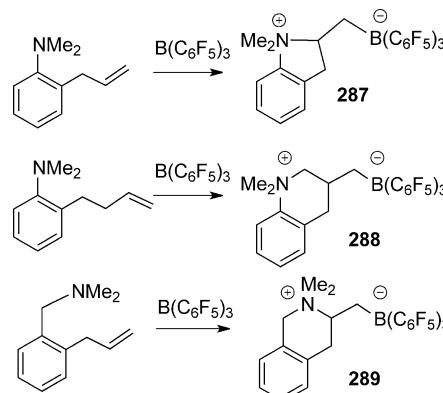
Schema 92. Herstellung von 286.

hängten Olefinen ausgeweitet werden. Auf diese Weise reagieren *o*-(2-Propenyl)-*N,N*-dimethylanilin, *o*-(3-Butenyl)-*N,N*-dimethylanilin und *o*-(2-Propenyl)-*N,N*-dimethylbenzylamin zu den N-heterocyclischen Zwitterionen $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$ (**287**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{CH}_2$ (**288**) bzw. $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$ (**289**) (Schema 93).^[162]

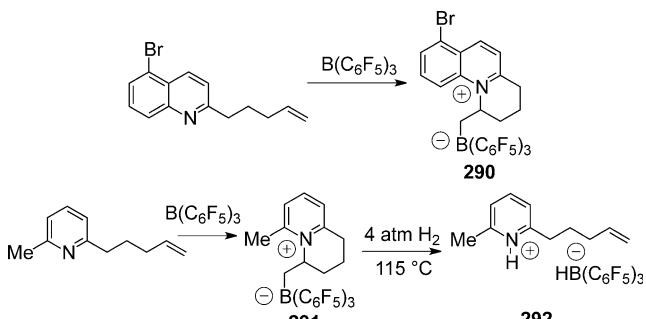
Diese Strategie wurde kürzlich auf die Herstellung polycyclischer organischer Derivate ausgeweitet.^[163] Zum Beispiel wurden dazu Chinolin- oder Pyridin-Vorläufer mit angehängten terminalen Alkenylketten mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu **290** bzw. **291** umgesetzt (Schema 94). Interessanterweise führte die Umsetzung von **291** mit H₂ bei 115 °C unter Ringöffnung des gesättigten Heterocyclus zum H₂-Aktivierungsprodukt **292**.^[162]

8.2. FLP-Additionen an Alkine

Bei Umsetzungen von FLPs mit terminalen Alkinen wurden zwei prinzipielle Reaktionswege beobachtet. In Ab-

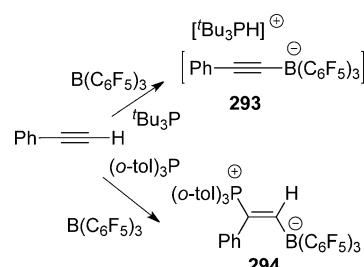


Schema 93. Herstellung der N-heterocyclischen Zwitterionen **287**–**289**.



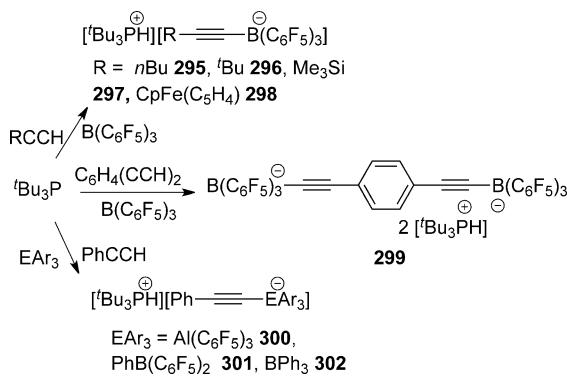
Schema 94. Herstellung von **290**–**292**.

hängigkeit von der Stärke der Base können entweder Additions- oder Deprotonierungsreaktionen eintreten. Diese gegensätzliche Reaktivität wird z. B. bei den Lewis-Basen Bu_3P und $(o\text{-tol})_3\text{P}$ beobachtet, die in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit PhCCH zu $[\text{Bu}_3\text{PH}][\text{PhCCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**293**) bzw. *E*-(*o*-tol)₃P(Ph)C=C(H)B(C₆F₅)₃ (**294**) reagieren (Schema 95).^[159]

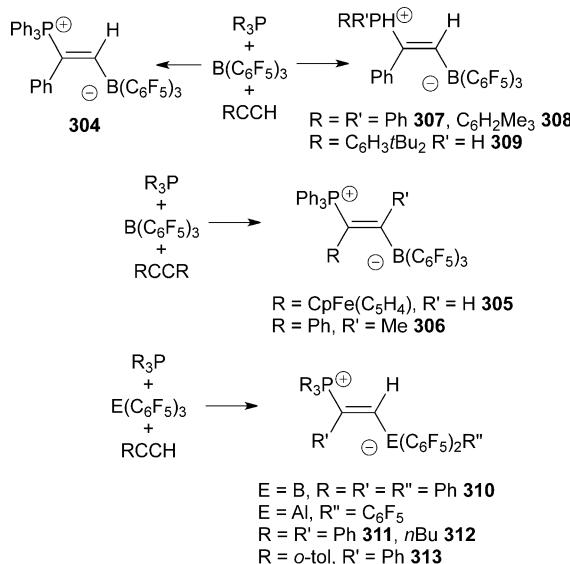


Schema 95. Mögliche Reaktionswege von FLPs mit Alkinen.

Der erste Reaktionsweg wurde bei einer Vielzahl terminaler Alkine unter Bildung der Verbindungen $[\text{Bu}_3\text{PH}][\text{RCCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ [$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ (**295**), Bu (**296**), SiMe_3 (**297**) und $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ (**298**)] gefunden. Gleichermaßen reagiert 1,4-Diethinylbenzol zum Salz $[\text{Bu}_3\text{PH}]_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**299**) (Schema 96). Deprotonierungsprodukte werden auch mit anderen Lewis-Säuren gebildet, wie z. B. $[\text{Bu}_3\text{PH}][\text{PhCCEAr}_3]$ [$\text{EAr}_3 = \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**300**), $\text{PhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$]



Schema 96. Deprotonierungsreaktionen von FLPs mit Alkinen.

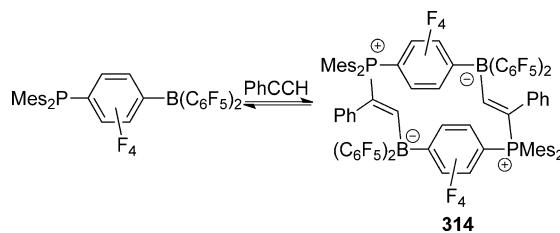


Schema 97. Additionsreaktionen von FLPs mit Alkinen.

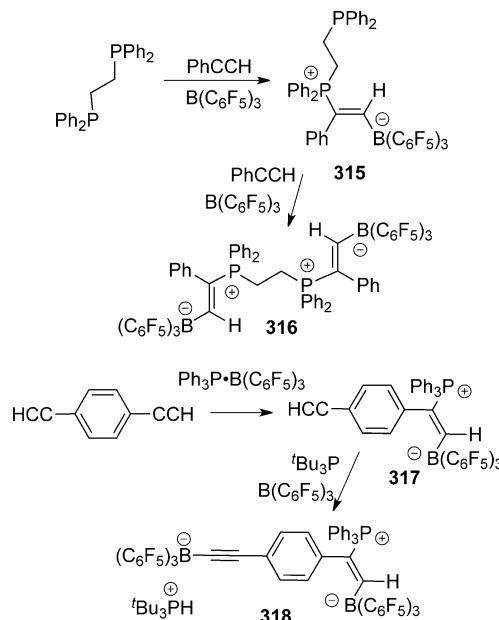
(**301**), BPh_3 (**302**)] (Schema 96), während $\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3$ zu [$\text{'Bu}_3\text{PSiMe}_3$][$\text{Me}_3\text{SiCCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] (**303**) umgesetzt wird.^[164]

Auch für die Addition von P/B-FLPs an Alkine existieren zahlreiche Beispiele. So wurden u.a. die Verbindungen $E\text{-Ph}_3\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**304**) (Schema 97) und auf ähnliche Weise $E\text{-Ph}_3\text{P}(\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4))\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**305**) und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**306**), $E\text{-R}_2\text{PH}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**307**), $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ (**308**)] sowie $E\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3/\text{Bu}_2)\text{PH}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**309**) hergestellt. Auch bei diesen Reaktionen kann die Lewis-Säure variiert werden, was zu den entsprechenden Derivaten $E\text{-Ph}_3\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{EAR}_3$ [$\text{EAR}_3 = \text{PhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**310**), $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**311**)], $E\text{-Ph}_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**312**) und $E\text{-}(\text{o-tol})_3\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**313**) führt (Schema 97).^[164]

Die Weiterentwicklung solcher Additionsreaktionen führte zum Makrocyclus $[(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Mes}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ (**314**) (Schema 98), generiert aus dem entsprechenden Alkin und $\text{Mes}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Die Spezies $E\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**315**) und $E\text{-}[\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ (**316**) stammen vom Vorläufer $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Die durch Addition generierte Spezies $E\text{-HC}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**317**) reagiert nach an-



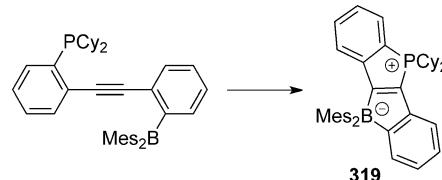
Schema 98. FLP-Additionen an PhCCH zum Makrocyclus **314**.



Schema 99. FLP-Additionen mit Bisphosphanen und Diinen.

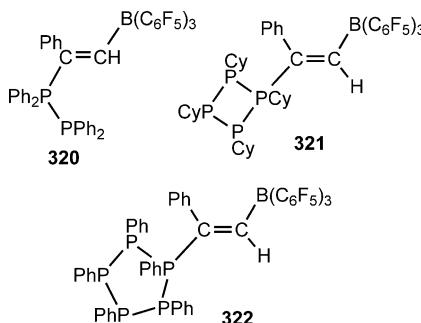
schließender Umsetzung mit $\text{'Bu}_3\text{P}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zum Salz/Zwitterion $[\text{'Bu}_3\text{PH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**318**) (Schema 99), was beide Reaktionswege in einem Molekül illustriert.^[164]

Ein Anwendungsbeispiel für solche P/B-Additionen wurde von Yamaguchi und Mitarbeitern entwickelt.^[165] Über intramolekulare Additionen von Phosphanen und Boranen generierten sie Verbindungen wie **319**, die als elektronische Materialien von Interesse sind (Schema 100).



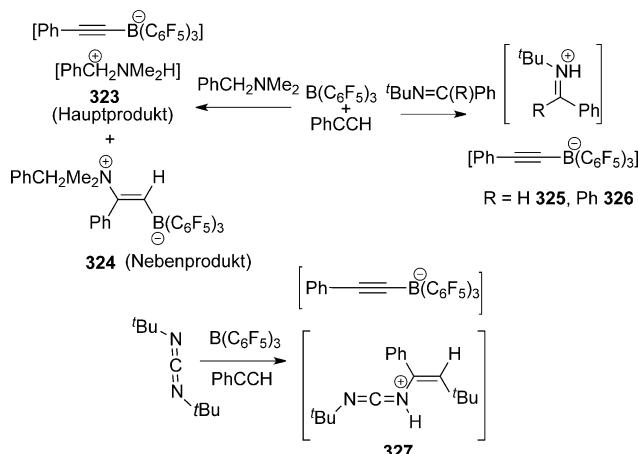
Schema 100. P/B-Additionsweg zu **319**.

Diese Additionsreaktionen wurden außerdem zum Aufbau von Polyphosphanen genutzt. Dazu wurden die Di-, Tetra- und Pentaphosphane $(\text{Ph}_2\text{P})_2$, $(\text{CyP})_4$ und $(\text{PhP})_5$ mit entsprechenden Alkinen in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu den Spezies **320–322** umgesetzt (Schema 101).^[166]



Schema 101. Polyphosphor/Boran-Additionsprodukte.

Die Verwendung von Stickstoff-Basen in FLP-Reaktionen mit Alkinen wurden ebenfalls untersucht. Die Reaktion von PhCH₂NMe₂ mit PhCCH und B(C₆F₅)₃ ergab ein 84:16-Gemisch aus Deprotonierungsprodukt [PhCH₂NMe₂H][PhCCB(C₆F₅)₃] (323) und Additionsverbindung PhCH₂NMe₂(Ph)C=C(H)B(C₆F₅)₃ (324). Imine reagieren unter Bildung der Iminium-Salze [(^tBu)HN=CHPh][PhCCB(C₆F₅)₃] (325) und [(^tBu)HN=CPh₂][PhCCB(C₆F₅)₃] (326) (Schema 102).^[164] Die entsprechende Reaktion des Carbodi-

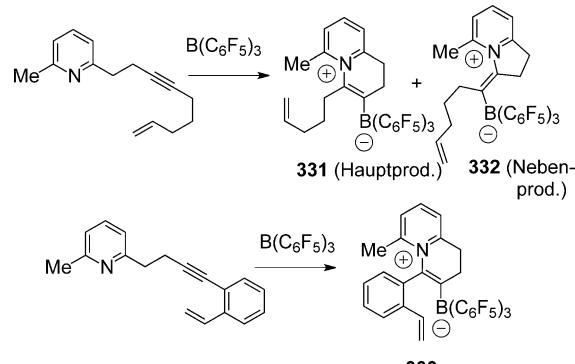
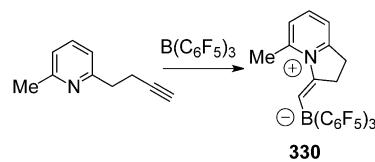
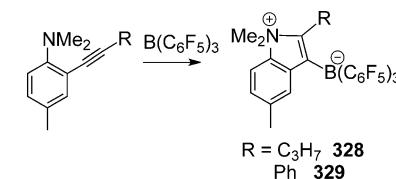


Schema 102. N-Basen in FLP-Additionen.

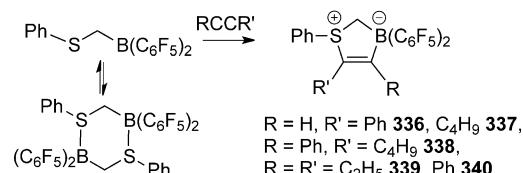
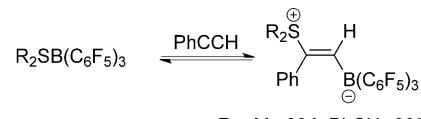
imids ^tBuNCN^tBu mit B(C₆F₅)₃ und zwei Äquivalenten PhCCH ergab die ungewöhnliche Verbindung [^tBuNCN(H)C(Ph)=C(H)^tBu][PhCCB(C₆F₅)₃] (327) (Schema 102). Auch dies ist ein Produkt von Additions- und Deprotonierungsreaktionen.^[164]

Ähnlich wie angehängte Alkenylketten wurden auch Alkin-Fragmente an einem Anilinring für intramolekulare Cyclisierungsreaktionen genutzt.^[162] So ergab die Reaktion von *o*-(Pentinyl)-*N,N*-dimethyltoluidin oder *o*-(Phenylethynyl)-*N,N*-dimethyltoluidin mit B(C₆F₅)₃ die cyclischen Produkte 328 und 329 (Schema 103). Intramolekulare Cyclisierungsreaktionen in Pyridin- oder Chinolin-Derivaten mit angehängten Alkinyl-Substituenten bieten synthetische Zugänge zu den zwitterionischen Produkten 330–333 (Schema 103).^[163]

Es wurden auch Schwefel-Donoren in FLP-Additionsreaktionen eingesetzt. Die Sulfide R₂S ergaben die Produkte



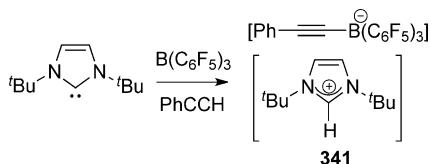
Schema 103. Intramolekulare Cyclisierungen mit N/B-FLPs und Alkinen.



Schema 104. FLP-Additionen mit S/B-FLPs.

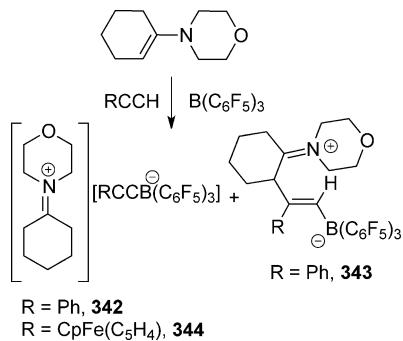
E-R₂S(Ph)C=C(H)B(C₆F₅)₃ [R=Me (334), PhCH₂ (335)] (Schema 104),^[164] die im Gleichgewicht mit dem Alkin und dem Thioether-Boran-Addukt vorliegen. Das verwandte dimere intramolekulare FLP (PhSCH₂B(C₆F₅)₂)₂ reagiert mit terminalen und internen Alkinen zu den Produkten (PhSCH₂B(C₆F₅)₂)(R'C=CR) [R=H, R'=Ph (336), R=H, R'=C₄H₉ (337), R=Ph, R'=C₄H₉ (338), R=R'=C₂H₅ (339), R=R'=Ph (340)]. Im Gegensatz zu den intermolekularen Reaktionen erfolgt bei diesem intramolekularen FLP *cis*-Addition an diese Alkine (Schema 104).^[167]

Kohlenstoff-basierte Lewis-Basen wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Alkinen und B(C₆F₅)₃ untersucht. Dabei führte die Verwendung der stark basischen N-heterocyclischen Carbene ^tBu mit B(C₆F₅)₃ und PhCCH zur Bildung des Deprotonierungsprodukts [^tBuH][PhCCB(C₆F₅)₃] (341) (Schema 105).^[164]



Schema 105. Deprotonierung eines Alkins mit einem Carben/Boran-FLP.

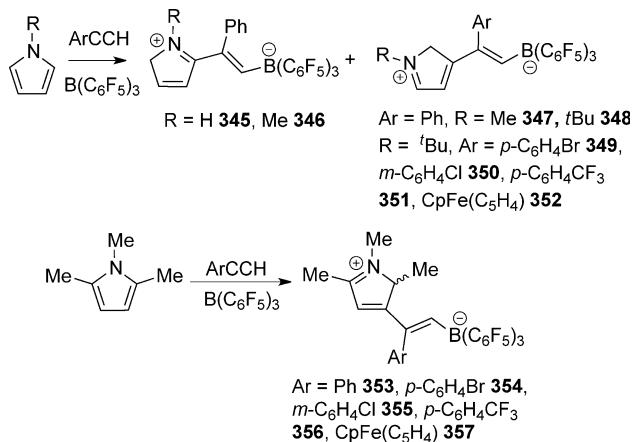
Versuche, alternative C-Basen in Additionsreaktionen einzusetzen, zielten darauf ab, neue Methoden der C-C-Bindungsknüpfung zu finden. Im Fall der Reaktion von N-Morpholinocyclohexen mit $B(C_6F_5)_3$ und Phenylacetylen wurde ein 50:50-Gemisch der Verbindungen $[C_6H_{10}N(CH_2CH_2)_2O][PhCCB(C_6F_5)_3]$ (**342**) und $C_6H_9(2\text{-PhC}\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)(N(CH_2CH_2)_2O)$ (**343**) erhalten. Die analoge Umsetzung von Ethinylferrocen lieferte lediglich das Deprotonierungsprodukt, d.h. das Alkinylborat-Salz $[C_6H_{10}N(CH_2CH_2)_2O][CpFe(C_5H_4)CCB(C_6F_5)_3]$ (**344**) (Schema 106).^[168]



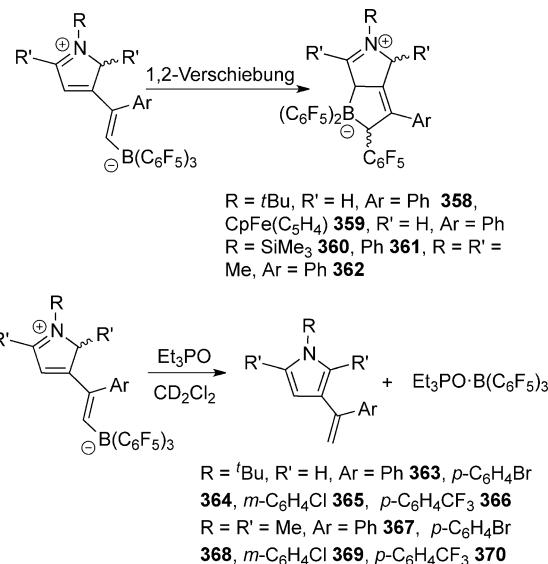
Schema 106. FLP-Alkin-Reaktionen mit 1-Morpholinocyclohexen.

Die verwandte Reaktion von Pyrrol, Phenylacetylen und $B(C_6F_5)_3$ führte zum Vinylborat-Additionsprodukt $HNC_4H_4(2\text{-PhC}\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)$ (**345**). Die entsprechende Umsetzung von N-Methylpyrrol, Phenylacetylen und $B(C_6F_5)_3$ ergab eine 3:2-Mischung der Produkte $MeNC_4H_4(2\text{-PhC}\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)$ (**346**) und $MeNC_4H_4(3\text{-PhC}\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)$ (**347**) (Schema 107), während bei der Reaktion von *tert*-Butylpyrrol ausschließlich das Produkt $'BuNC_4H_4(3\text{-PhC}\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)$ (**348**) erhalten wurde. Zudem tolerieren diese Reaktionen Variationen der Arylalkine, was zu den Additionsprodukten $'BuNC_4H_4(3\text{-ArC}\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)$ [$\text{Ar} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (**349**), $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (**350**), $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ (**351**), $CpFe(C_5H_4)$ (**352**)] führte. Auf analogem Wege wurden bei Verwendung von 1,2,5-Tri-methylpyrrol als Base die Produkte **353–357** erhalten (Schema 107).^[168]

Interessanterweise findet bei den Verbindungen **348** und **349** bei längerem Stehen in Lösung eine Umlagerung zu den Produkten $'BuNC_4H_3(3\text{-ArC}\equiv C(H)(C_6F_5)B(C_6F_5)_2)$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$ (**358**), $CpFe(C_5H_4)$ (**359**)] statt (Schema 108). Die Verbindungen $RNC_4H_3(3\text{-PhC}\equiv C(H)(C_6F_5)B(C_6F_5)_2)$ [$R = SiMe_3$ (**360**), Ph (**361**)] und $MeNC_4H(2,5\text{-Me}_2)(3\text{-PhC}\equiv C(H)(C_6F_5)B(C_6F_5)_2)$ (**362**) wurden auf direktem Wege durch Re-



Schema 107. Reaktionen von Pyrrol/Boranen und Alkinen.

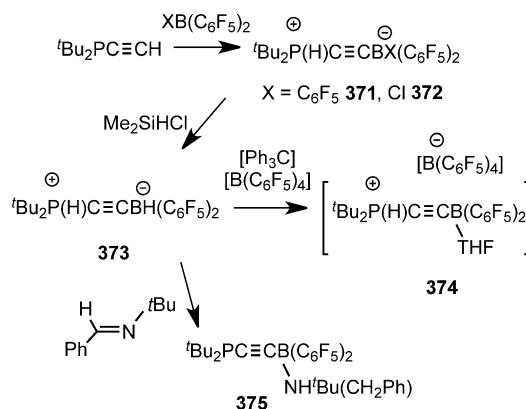


Schema 108. Folgereaktionen von Pyrrol/Boran-Additionsprodukten.

aktionen des jeweiligen Pyrrols mit $PhCCH$ und $B(C_6F_5)_3$ hergestellt. Deprotonierung von Verbindung **348** führte zum Salz $['Bu_3PH][BuNC_4H_3(PhC\equiv C(H)B(C_6F_5)_3)]$, während Et_3PO über Protonentransfer die Verbindungen **348–351** bzw. **353–356** in die entsprechenden Vinylpyrrole **363–370** überführte (Schema 108).^[168]

8.3. Alkinyl-verbrückte FLPs

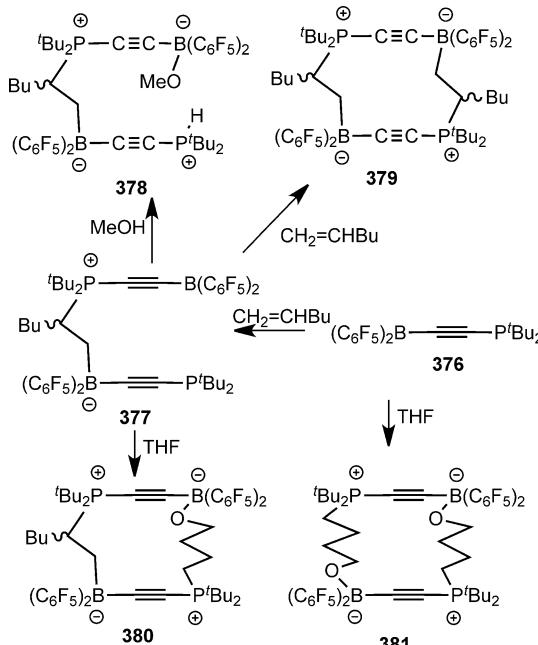
Angesichts der Reaktivität des FLPs **4** strebten wir mögliche Zugänge zu Alkinyl-verbrückten Phosphan/Boranen an. Erste Studien^[169] ergaben, dass die Reaktion des Phosphans $'Bu_2PC\equiv CH$ mit $B(C_6F_5)_3$ zur zwitterionischen Spezies $'Bu_2P(H)C\equiv CB(C_6F_5)_3$ (**371**) führt (Schema 109). Entsprechend führte die Umsetzung von $'Bu_2PC\equiv CH$ mit $CIB(C_6F_5)_2$ zur Bildung von $'Bu_2P(H)C\equiv CB(Cl)(C_6F_5)_2$ (**372**). Ein anschließender Halogen/Hydrid-Austausch in **372** mit Me_2SiHCl führte zu $'Bu_2P(H)C\equiv CB(H)(C_6F_5)_2$ (**373**), nachfolgende Hydrid-Abstraktion durch $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ lieferte



Schema 109. Synthesen und Reaktivitäten von 371–375.

das Salz $[{}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2](\text{THF})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (374). Verbindung 373 reagierte auch mit dem Imin ${}^t\text{BuN}=\text{CHPh}$, wobei über Protonen- und Hydrid-Transfer das Boran/Amin-Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}({}^t\text{BuN}(\text{H})\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (375) gebildet wird.^[169]

Die Reaktion von 373 mit ${}^t\text{Bu}_3\text{P}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ lieferte das Phosphan/Boran ${}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (376). Diese Spezies ließ sich zwar nicht isolieren, reagierte aber in situ mit 1-Hexen zum FLP/Olefin-Additionsprodukt $({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{BuCHCH}_2)({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ (377) (Schema 110).^[170]

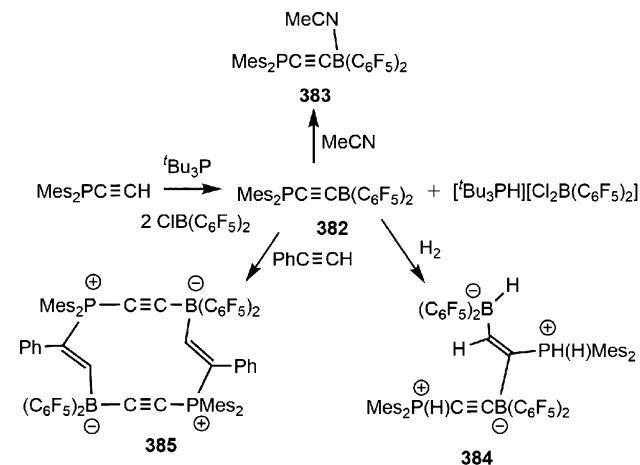


Schema 110. Makrocyclische FLP-Derivate.

Durch anschließende Zugabe von Methanol oder weiterem Hexen wurde Verbindung $({}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{BuCHCH}_2)({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{OMe})$ (378) bzw. der Makrocyclus $[({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{BuCHCH}_2)]_2$ (379) gebildet. Ein anderer Makrocyclus, $({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{BuCHCH}_2)({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{O}(\text{CH}_2)_4)$ (380) wurde durch die

Zugabe von THF generiert, während 376 mit THF zur Spezies $[({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{O}(\text{CH}_2)_4)]_2$ (381) reagierte (Schema 110).^[169]

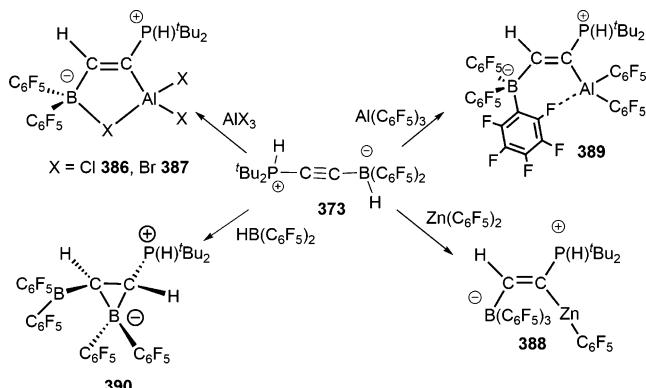
Das verwandte Phosphan-Boran $\text{Mes}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (382), das über eine ähnliche Reaktion generiert wurde, konnte lediglich als Acetonitril-Addukt $\text{Mes}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{NCMe})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (383) isoliert werden. Dennoch reagiert 382 mit H_2 zum dimeren zwitterionischen Produkt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{H})\text{BCH}=\text{C}(\text{P}(\text{H})\text{Mes}_2)((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BC}\equiv\text{CP}(\text{H})\text{Mes}_2)$ (384) und mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ zum makrocyclischen Produkt $[(\text{Mes}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CH}=\text{CPh})]_2$ (385) (Schema 111).^[169]



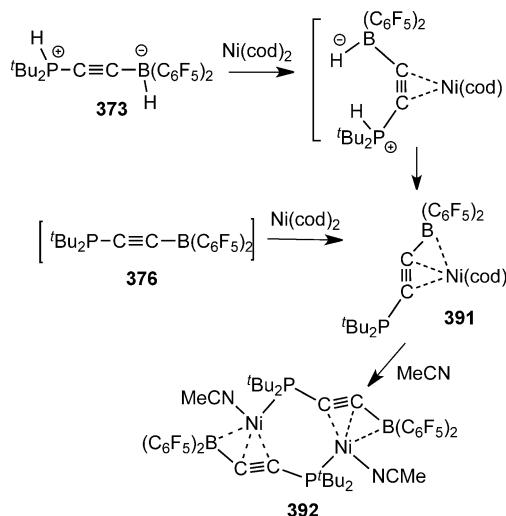
Schema 111. Synthese und Reaktivität von 380.

Verbindung 373 reagierte auch mit AlX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ oder $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, wobei Additionsreaktionen an die Alkinyl-Einheiten stattfanden und die Produkte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCH}=\text{C}(\text{P}(\text{H})\text{Bu}_2)(\text{AlX}_3)$ [$X = \text{Cl}$] (386), $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}=\text{C}(\text{P}(\text{H})\text{Bu}_2)(\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5))$ (388), $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}=\text{C}(\text{P}(\text{H})\text{Bu}_2)(\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ (389) bzw. $((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B})_2\text{CH}=\text{CH}(\text{P}(\text{H})\text{Bu}_2)$ (390) gebildet wurden (Schema 112).^[169]

Auf ähnliche Weise wurden die Ni-Komplexe $[({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\text{Ni}(\text{cod})]$ (391) und sein Folgeprodukt $[(({}^t\text{Bu}_2\text{PC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\text{Ni}(\text{NCMe})]_2$ (392) durch Reaktion von 373 mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ hergestellt (Schema 113).^[171] Diese Komplexe



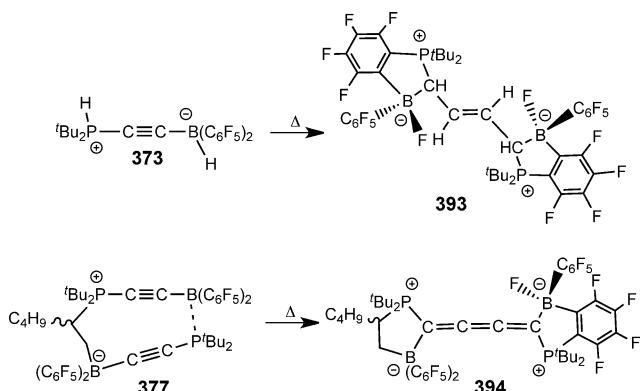
Schema 112. Reaktionen von 373 mit Gruppe-13-Reagentien.



Schema 113. Synthese der Ni-Komplexe 391–392. cod = Cyclooctadienyl.

weisen eine Metall/Alkin-Wechselwirkung auf, wie sie auch beim Zr-Komplex 247 beobachtet wurde. Der Boran-Substituent ist in Richtung des Metallzentrums abgewinkelt, wodurch eine dative $\text{Ni}\rightarrow\text{B}$ Wechselwirkung entsteht.

Interessanterweise führt Thermolyse der Alkinylphosphonium-Borate 373 und 377 zu C-C-Kupplungsreaktionen, wobei das C_4 -Alken-Derivat $'\text{Bu}_2\text{PCHBF}(\text{C}_6\text{F}_4)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}_2$ (393) bzw. das Cumulen-Derivat $('\text{Bu}_2\text{P})\text{C}_6\text{F}_4\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{BuCHCH}_2)(\text{P}'\text{Bu}_2)$ (394) gebildet werden (Schema 114).^[170]

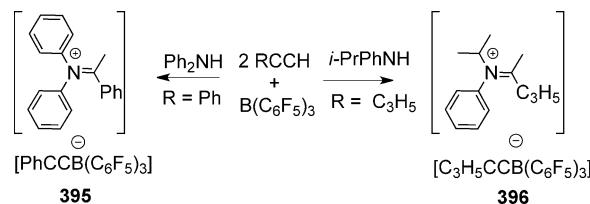


Schema 114. Thermolyseprodukte.

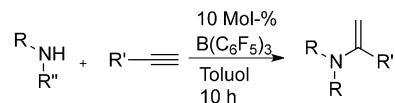
8.4. FLP-katalysierte Hydroaminierung von Alkinen

Die stöchiometrische Umsetzung von Ph_2NH , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Phenylacetylen liefert das Salz $\text{Ph}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ [$\text{PhC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] (395) (Schema 115).^[172] Auf ähnliche Weise wurde die Verbindung $[\text{Ph}(''\text{Pr})\text{N}=\text{CMe}(''\text{Pr})][(''\text{Pr})\text{C}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (396) aus dem entsprechenden Alkin, Anilin und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ synthetisiert.

Diese Reaktionen können auch katalytisch durchgeführt werden, indem das Alkin langsam zum Amin in Gegenwart



Schema 115. Stöchiometrische Umsetzungen eines Arylamins, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und eines Alkins.



$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ 397, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ 398, C_{10}H_7 399, Ph 400, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 401, C_{14}H_9 402, $3,5\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ 403, $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 404

$\text{R}'' = ''\text{Pr}$, $\text{R}' = 2\text{-SC}_4\text{H}_4$ 405

$\text{R} = p\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 406, C_6H_4 407, $2\text{-SC}_4\text{H}_4$ 408, C_{14}H_9 409, $3\text{-FC}_6\text{H}_4$ 410

Schema 116. Katalytische Hydroaminierung von Alkinen.

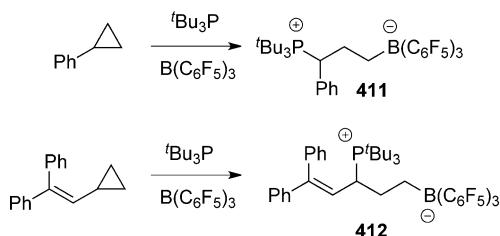
katalytischer Mengen des Borans gegeben wird.^[172] Auf diese Weise wurde eine Serie von Arylaminen in die entsprechenden Arylenamine 397–410 überführt, die in Ausbeuten zwischen 62 und 84 % isoliert werden konnten (Schema 116). Tandem-Hydroaminierung, gefolgt von Hydrierung zu den entsprechenden Aminen war ebenfalls möglich.

Mechanistisch wird angenommen, dass diese Hydroaminierungen über eine Amin/Boran-Addition an das Alkin verlaufen.^[172] Das resultierende Ammonium-Proton ist sauer und protoniert das β -Kohlenstoffatom unter Bildung des Enamins und Freisetzung des Borans, das dann erneut in den katalytischen Zyklus eintreten kann. Dies erklärt auch die Notwendigkeit von Arylaminen, denn stärker basische Amine würden weder an das Alkin addieren noch einen Protonen-Transfer auf ein Kohlenstoffatom zulassen. Zudem muss die Alkin-Zugabe langsam erfolgen, da ein Überschuss des Alkins als Protonenquelle fungieren und somit das stöchiometrische Alkinylborat-Salz bilden würde.

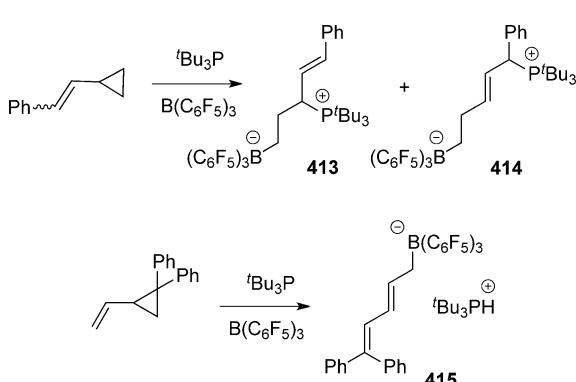
8.5. FLPs und Cyclopropane

Reaktionen von FLPs mit Cyclopropanen führen über Ringöffnungen zu Phosphonium/Borat-Produkten.^[173] Die Reaktion des P/B-FLP $'\text{Bu}_3\text{P/B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Phenylcyclopropan beispielsweise führt zum Ringöffnungsprodukt 411. Ähnlich verläuft die entsprechende Reaktion mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)$, bei der das substituierte Ringöffnungsprodukt 412 entsteht (Schema 117).

Beim Studium weiterer Reaktionen von Vinyl-substituierten Cyclopropanen wurden im Fall von $\text{PhC(H)}=\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)$ zwei konkurrierende Reaktionswege gefunden, nämlich 1,3- und 1,5-Addition zu den Produkten 413 und 414. Im Gegensatz dazu reagiert $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)$ durch Deprotonierung zum konjugierten Dienborat-Anion in 415 (Schema 118).



Schema 117. Ringöffnung von Cyclopropanen.

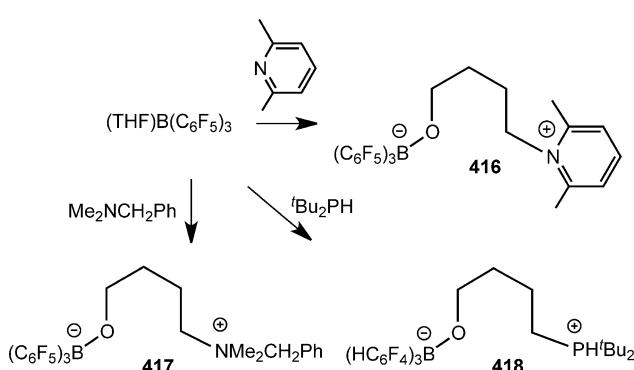


Schema 118 Reaktionen von Vinylcyclopropanen mit EIsPs

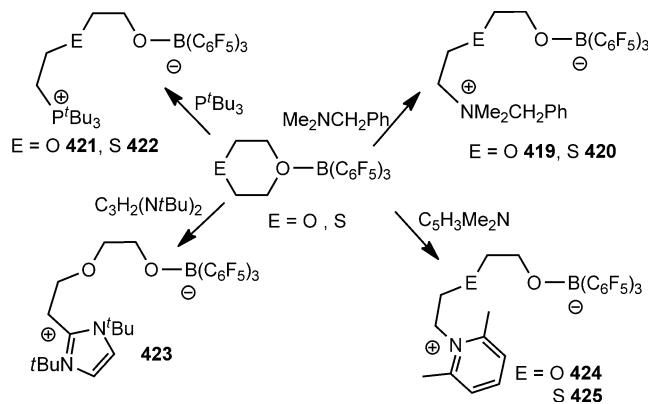
8.6. FLP-Ringöffnungsreaktionen von Heterocyclen

Zu einer der ersten Reaktionen, die durch FLPs hervorgerufen wurden, zählt die Ringöffnung von THF zum entsprechenden verbrückten Phosphoniumalkoxyborat.^[174] Tatsächlich können eine Vielzahl beschriebener Beispiele von THF-Ringöffnungsreaktionen rückblickend der FLP-Reaktivität zugeschrieben werden.^[15]

Solche Reaktionen wurden auf verschiedene FLPs und andere heterocyclische Substrate ausgeweitet.^[175] Die Reaktion von 2,6-Lutidin mit einer THF-Lösung von B(C₆F₅)₃ führte zu 2,6-Me₂C₅H₃N(CH₂)₄OB(C₆F₅)₃ (**416**) (Schema 119), während ähnliche Reaktionen mit C₆H₅CH₂NMe₂ und 'Bu₂PH die analogen Verbindungen **417** und **418** ergaben. Die Heterocyclen 1,4-Dioxan und Thioxan ließen sich ebenfalls auf diese Weise öffnen, was zu den Produkten **419–425** führte (Schema 120).

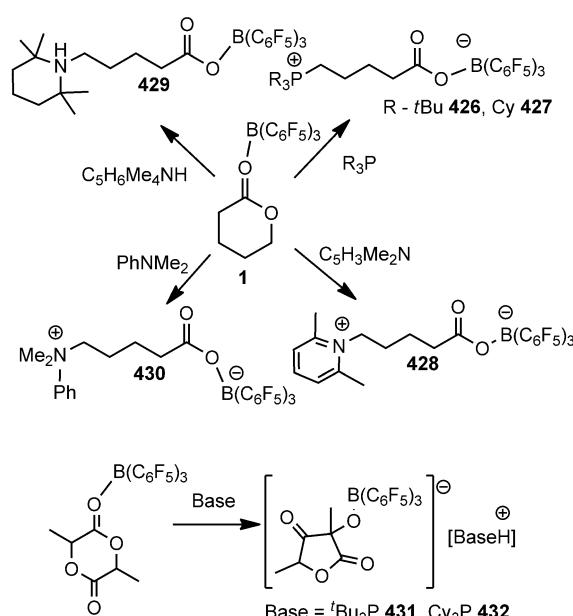


Schema 119. Ringöffnung von THF mit FLPs.



Schema 120. Ringöffnung von Dioxan und Thioxan.

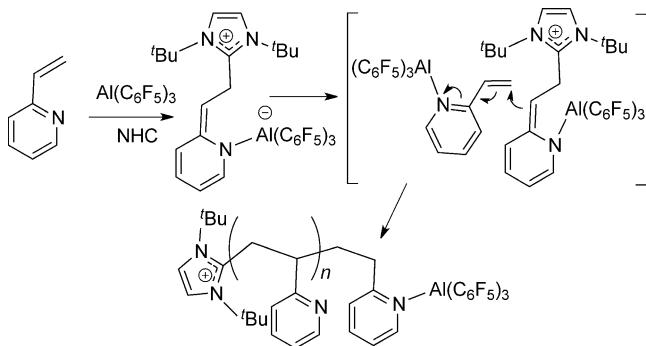
Ähnlich reagieren Lactone und Lactide mit FLPs, die auf Kombinationen von $B(C_6F_5)_3$ mit Phosphanen oder N-Basen basieren.^[176] Im Fall der Lactone wurden durch Ringöffnung die zwitterionischen Spezies der Form $L(CH_2)_4CO_2B(C_6F_5)_3$ 426–430 erhalten. Im Gegensatz dazu führten Reaktionen mit *rac*-Lactiden über Ringkontraktion zu den Salzen [BaseH]
 $[OCCHMeOCO(CMe)OB(C_6F_5)_3]$ (Base = 'Bu₃P, Cy₃P,
C₅H₃Me₂N, C₅H₆Me₂NH; 431–434) (Schema 121).^[176]



C₅H₂Me₂N 433, C₅H₆Me₄NH 434

Chen und Mitarbeiter^[177] beschrieben Polymerisationsreaktionen mit FLPs, die auf $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Kombination mit Phosphanen oder NHCs basieren. Mit diesen Systemen gelang die schnelle Polymerisation von polaren Vinyl-Monomeren, wie Methacrylsäuremethylester (MMA), Methylenbutyrolacton, α -Methylen- γ -butyrolacton (MBL) und γ -

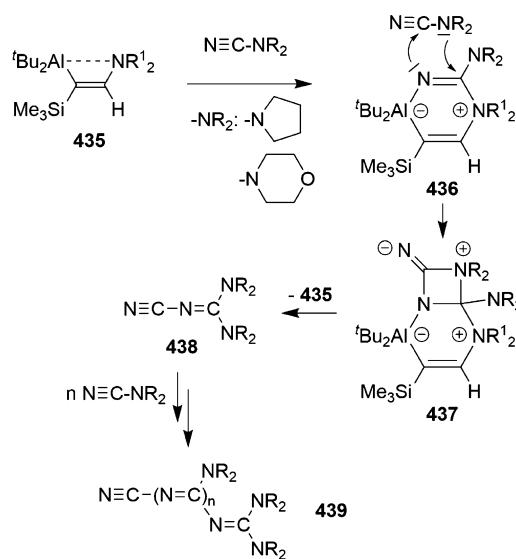
Methyl- α -methylene- γ -butyrolacton. Auf diese Weise konnten ataktische oder syndiotaktisch angereicherte Polymere mit hohem Molekulargewicht und oftmals engen Molmassenverteilungen synthetisiert werden. Die Verwendung chiraler Phosphane änderte die Stereoselektivität nicht, jedoch konnte damit bei -78°C hoch syndiotaktisches Polymethylmethacrylat hergestellt werden. Diese Polymerisationen verlaufen wahrscheinlich über zwitterionische Phosphonium- oder Imidazolium-Enolaluminat-Intermediate. Kinetische Untersuchungen ergaben, dass die MMA-Polymerisation, nach einer anfänglichen Induktionsphase, nullter Ordnung in Bezug auf das Monomer ist. Diese Daten sowie quanten-chemische Rechnungen deuten auf einen bimolekularen Kettenfortpflanzungsmechanismus mit aktivierten Monomeren hin.^[178] Chen und Mitarbeiter berichteten über ähnliche Polymerisationen von 2-Vinylpyridin und 2-Isopropenyl-2-oxazolin, wobei ebenfalls FLPs, basierend auf $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und NHCs, verwendet wurden.^[179] Auch bei diesen Polymerisationen wird ein bimolekularer Kettenfortpflanzungsmechanismus mit aktivierten Monomeren angenommen (Schema 122).



Schema 122. Postulierter Mechanismus der FLP-induzierten Polymerisation von Vinylpyridin.

Während die entsprechenden Boran-basierten FLPs $\text{R}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sich als inaktiv bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester erwiesen, zeigten jüngste Arbeiten von Chen, dass γ -Methyl- α -methylene- γ -butyrolacton mit Phosphan/Boran-Lewis-Paaren polymerisiert werden kann.^[180] In diesem Zusammenhang testeten Chen et al. eine Serie von verbrückten Phosphan/Boranen, wobei die am stärksten frustrierten Spezies die geringste Aktivität zeigten, während sich das klassische $\text{Ph}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt als aktivster Katalysator erwies.

Würthwein et al. beschrieben eine neuartige selektive lineare Oligomerisation von Cyanamiden, die durch das intramolekulare vicinale Al/N-FLP **435** katalysiert wird.^[179] Diese Reaktion ist ungewöhnlich, da Nitrile mit geeigneten Katalysatoren für gewöhnlich trimerisiert werden, wobei die thermodynamisch stabilen aromatischen Triazene entstehen, es werden jedoch keine linearen Oligomere oder Polymere beobachtet. Offenbar ist die lineare Cyanamid-Oligomerisation nach einem FLP-Mechanismus, bei dem das Al/N-Additionsprodukt **436** eine [2+2]-Cycloaddition mit dem Cyanamid zum Produkt **437** eingeht, kinetisch begünstigt



Schema 123. FLP-katalysierte lineare Oligomerisation von Cyanamiden.

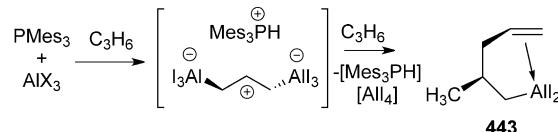
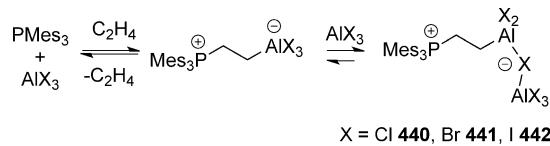
(Schema 123). Eine anschließende Ringöffnung ergab dann direkt das (experimentell beobachtete) Cyanamid-Dimer **438**. Mehrfaches Wiederholen dieser Sequenz führte zu linearen Cyanamid-Oligomeren (mit $n =$ bis zu 24, Schema 123), wobei zunächst das lineare Trimer **439** (mit $n = 1$) gebildet wird, das sogar isoliert und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

9. Neue Lewis-Säuren in der FLP-Chemie

9.1. Al-basierte FLPs

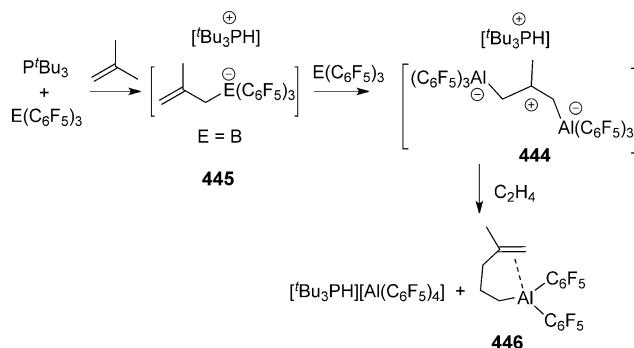
Obwohl $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ vielfältig als Lewis-saure Komponente in der FLP-Chemie eingesetzt wurde, entpuppten sich auch einfache Al-Halogenide als nützliche Lewis-Säuren. FLPs, die auf einer Kombination von R_3P ($\text{R} = o\text{-tol, Mes}$) und AlX_3 ($\text{X} = \text{Halogenid oder C}_6\text{F}_5$) basieren, addieren an Ethylen zu den Produkten **440–442**. Mit Propylen findet Dimerisierung über C-H-Bindungsaktivierung und C-C-Bindungsbildung statt, wobei der Al-gebundene 2-Methylpenten-Komplex **443** entsteht (Schema 124).^[181]

Die analoge Chemie des FLP ${}^t\text{Bu}_3\text{P}/\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{Al, B}$) führt mit Isobutylethen zu den Produkten $[{}^t\text{Bu}_3\text{PH}]$ -



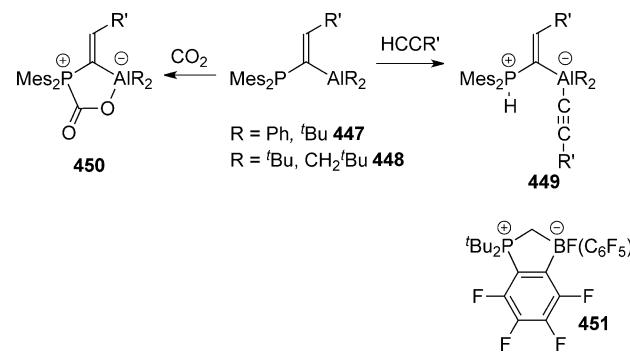
Schema 124. Reaktionen von Al/P-FLPs mit Ethylen und Propylen.

$\left[\left(\text{C}_6\text{F}_5\right)_3\text{Al}\right]_2\left(\text{CH}_2\text{CMe}\right)$ (444) bzw. $[\text{Bu}_3\text{PH}]\left[\left(\text{C}_6\text{F}_5\right)_3\text{BCH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2\right]$ (445). Die erste dieser Spezies ist zudem in der Lage, Ethylen zu insertieren, wodurch $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})(\text{CH}_2)_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (446) und $[\text{Bu}_3\text{PH}][\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ entstehen (Schema 125).^[182]



Schema 125. Herstellung der Verbindungen 444–446.

Uhl und Lammertsma entwickelten eine größere Anzahl interessanter Al-basierter Verbindungen. Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Hydroaluminierung von Alkinen beschrieben die Autoren^[101] die Synthesen von $\text{R}'\text{CH}=\text{C}(\text{AIR}_2)\text{PMes}_2$ 447 und 448 ($\text{R}'=\text{Ph}$, 'Bu, R = 'Bu, CH₂'Bu). Diese intramolekularen Al/P-FLPs reagieren mit Alkinen zu den Verbindungen $\text{R}'\text{CH}=\text{C}(\text{AIR}_2)(\text{CCR})(\text{PMes}_2)$ (449). Im Fall der Phenylacetylen-Produkte führt Thermolyse zu den Heterocyclen $\text{R}'\text{CH}=\text{CAIR}_2(\text{CH}=\text{CR}'\text{PMes}_2)$. Auf ähnliche Weise bindet das FLP CO₂ zum Heterocyclus 450 (Schema 126). Hinsichtlich der Reaktivität

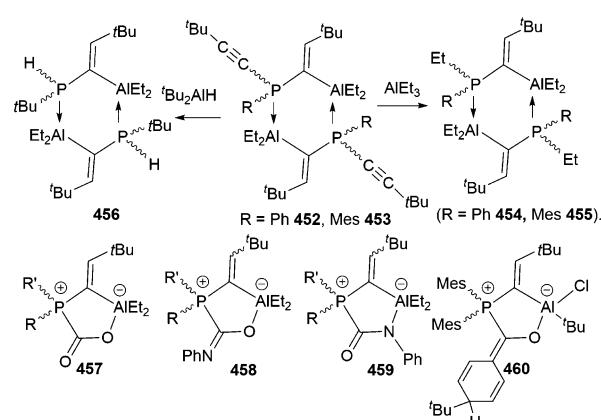


Schema 126. Reaktionen des geminalen Al/P-FLP.

täts-Analogie zu elektrophilen Boranen ist es erwähnenswert, dass bei diesen FLPs keine elektronenziehenden Substituenten am Al vorhanden sein müssen. Dies steht damit im Einklang, dass Al-Derivate generell stärker Lewis-sauer sind als ihre Bor-Analoga.^[183] Versuche zur Herstellung der entsprechenden geminalen P/B-FLPs $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCH}_2\text{P}'\text{Bu}_2$ scheiterten, da diese Spezies durch *ortho*-C-F-Aktivierung zu den Heterocyclen $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{F}_4\text{BFCH}_2\text{P}'\text{Bu}_2$ (451) reagierten (Schema 126).^[170]

Analoge Hydroaluminierungen^[102] von RP(CC'Bu)₂ mit Et₂AlIH (R = Ph, Mes) ergaben aufgrund von Al-P-Donor/

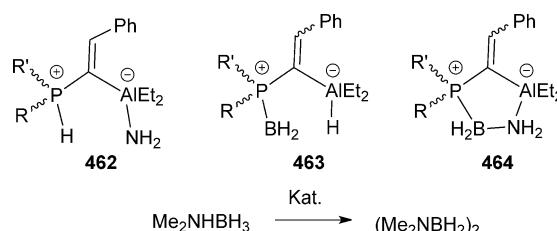
Akzeptor-Wechselwirkungen dimere sechsgliedrige Ringe ('BuCH=C(AlEt₂)PR(CC'Bu))₂ [R = Ph (452), Mes (453)]. Die anschließende Umsetzung mit Et₃Al führte über den Austausch des P-Alkinyl-Fragmentes durch eine Ethylgruppe zum Produkt ('BuCH=C(AlEt₂)PREt₂) [R = Ph (454), Mes (455)]. Die analoge Umsetzung von 'Bu₂AlH mit 'BuP(CC'Bu)₂ ergab die Verbindung ('BuCH=C(AlEt₂)PH'Bu)₂ (456). Trotz ihrer dimeren Struktur bindet diese Spezies CO₂ oder PhNCO unter Bildung der fünfgliedrigen Ringe 457–459. Im Fall von CO₂ werden in Abhängigkeit von der Orientierung des Substituenten am verbrückenden Alkenyl-Fragment die *cis*- und *trans*-Isomere gebildet. Im Fall von PhNCO bestimmen die Al-O/P-C- und Al-N/P-C-Bindungsmodi die Bildung der beobachteten Isomere 458 und 459. Eine nachfolgende Publikation beschreibt die Reaktion von PhCH=C(Al'Bu₂)PMes₂ mit Benzaldehyd zum entsprechenden C-O-Additionsprodukt an das FLP, während die Reaktion mit Benzoylchlorid die dearomatisierte Spezies PhCH=C(Al'BuCl)PMes₂(OC=C₆H₅'Bu) (460) ergab (Schema 127).^[184]



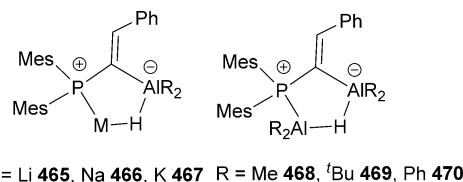
Schema 127. Geminale Al/P-FLPs.

Das Al/P-FLP PhCH=C(Al'Bu₂)PMes₂ (461) reagiert u.a. auch mit NH₃, BH₃ und H₃BNH₃ zu den Produkten PhCH=C(Al'Bu₂(NH₂))PHMes₂ (462), PhCH=C(Al'H'Bu₂)P(BH₂)-Mes₂ (463) bzw. PhCH=C(Al'Bu₂)PMes₂(H₂NBH₂) (464).^[185] Ferner erlaubte diese Reaktivität die katalytische dehydrierende Dimerisierung von Me₂NHBH₃ zu (Me₂NBH₂)₂ (Schema 128).

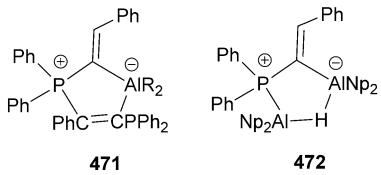
Das Al/P-FLP 461 ist zudem in der Lage, LiH, NaH oder KH zu binden, was zu den Ringsystemen 465–467 führt



Schema 128. Reaktionen des Al/P-FLP mit NH₃, BH₃ und NH₃BH₃.



M = Li **465**, Na **466**, K **467** R = Me **468**, *t*Bu **469**, Ph **470**

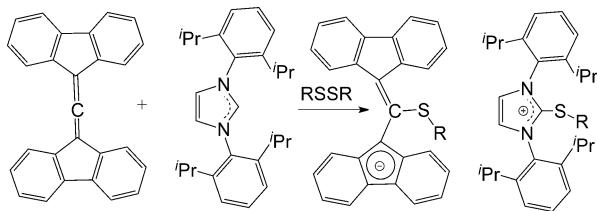


Schema 129. Komplexe **465–472**. Np = Neopentyl.

(Schema 129). Das FLP fungiert in diesem Fall als Solvatisierungsreagens für die Phasentransferkatalyse bei der Umsetzung von Ph_3SiCl zu Ph_3SiH .^[186] Strukturelle Untersuchungen der Alkalimetall/Hydrid-FLP-Derivate deuten auf Wechselwirkungen zwischen P und Li sowie Hydrid und Al hin, während im Fall der Na- und K-Analoga das Alkalimetall und der Mesityl-Substituent am P über π -artige Wechselwirkungen interagieren. In einer verwandten Studie zeigten Uhl und Mitarbeiter,^[187] dass **461** auch Alane der Form R_2AlH ($\text{R} = \text{Me}, \text{'Bu}, \text{Ph}$) bindet, was zu den fünfgliedrigen AlCPAIH -Ringen **468–470** führt. Ebenso verläuft die Reaktion von $\text{'Bu}_2\text{AlH}$ mit der zweifachen molaren Menge Ph_2PCCPh über die Hydroaluminierung des Alkins und anschließende Bindung eines zweiten Äquivalents des Alkinylphosphans zum Produkt $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Al}'\text{Bu}_2)\text{PPPh}_2(\text{PhC}=\text{CPPPh}_2)$ (**471**). Demgegenüber führt die entsprechende Reaktion von Np_2AlH mit Ph_2PCCPh zum Produkt $\text{PhCH}=\text{C}(\text{AlNp}_2)\text{PPPh}_2$ (Np_2AlH) (**472**) (Schema 129).^[187]

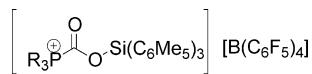
9.2. Kohlenstoff- und Silicium-basierte FLPs

Alcarazo und Mitarbeiter^[188] berichteten von rein Kohlenstoff-basierten FLPs, in denen ein konjugiertes Allen als Lewis-Säure und ein Carben als Lewis-Base fungieren und mit denen die heterolytische Spaltung von Disulfiden möglich ist (Schema 130).



Schema 130. Rein Kohlenstoff-basiertes FLP.

Müller und Mitarbeiter verwendeten das Silylum-Kation $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Lewis-Säure, um CO_2 in den Verbindungen $[\text{R}_3\text{P}(\text{CO}_2)\text{Si}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3]^+$ [$\text{R} = \text{'Bu}$ (**473**), Cy (**474**)] zu fixieren (Schema 131).^[189]

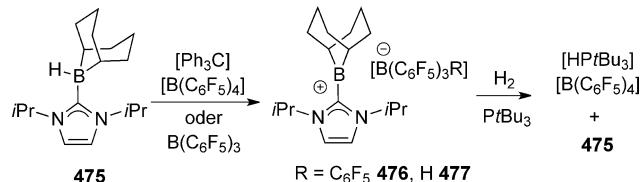


R = *t*Bu **473**, Cy **474**

Schema 131. Komplexe **473** und **474**.

9.3. Borenium-Kationen

Durch die übliche Verwendung von Fluoraryl-Substituenten wird eine Lewis-Azidität generiert, die die Aktivierung von H_2 und anderen Substraten ermöglicht. Zugleich stellt dies jedoch eine Limitierung solcher Aryl-Element-Bindungen dar, da sie sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzen. Bei der Entwicklung von Strategien, elektrophile Borane zu ersetzen, rückt eine weniger untersuchte Klasse von Bor-basierten Lewis-Säuren in den Fokus: die Borenium-Kationen.^[190] Zu diesem Zweck wurde das NHC-Addukt von 9-BBN, $(\text{iPr}_2)(\text{HBC}_8\text{H}_{14})$ (**475**), hergestellt und davon das Hydrid mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ abstrahiert, um das Borenium-Salz $[(\text{iPr}_2)(\text{BC}_8\text{H}_{14})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**476**) zu generieren. Diese Verbindung geht keine Reaktion mit $\text{P}'\text{Bu}_3$ ein, das resultierende FLP reagiert jedoch mit H_2 , wodurch **475** regeneriert und $[\text{HP}'\text{Bu}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gebildet wird (Schema 132).



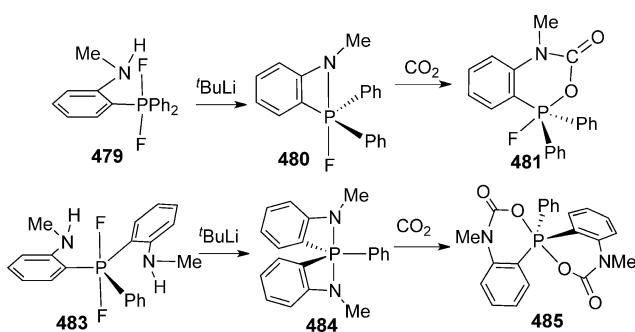
Schema 132. Synthese und Reaktivität des Borenium-Kations.

Die Fähigkeit zur H_2 -Aktivierung führte dazu, Borenium-Kationen auch als Katalysatoren bei der Hydrierung von Iminen und Enaminen einzusetzen. Generell ist dieser Katalysator bei Raumtemperatur unter Drücken von 100 atm H_2 und einer Katalysatormenge von 1–5 Mol-% funktionsfähig. Unter diesen Bedingungen waren die Hydrierungen üblicherweise nach 2–4 Stunden vollständig. Dieser Katalysator tolerierte sperrige Ketone, Chinoline, Pyridine und Ester, erwies sich jedoch als unverträglich mit sterisch weniger anspruchsvollen Ketonen. Dennoch stellt er eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zu früheren Generationen von FLP-Hydrierkatalysatoren dar.

Kurz nach der Veröffentlichung dieser Arbeiten beschrieben Crudden und Mitarbeiter die Herstellung verwandter Borenium-Kationen $[(\text{DABCO})\text{B}(\text{pin})]^+$.^[191] Diese Spezies ist ein Katalysator für die Hydroborierung von Iminen. Die Reaktion verläuft jedoch nicht über einen FLP-artigen, sondern über einen Borenium-basierten Mechanismus.

9.4. Elektrophile Phosphor-Kationen (EPCs)

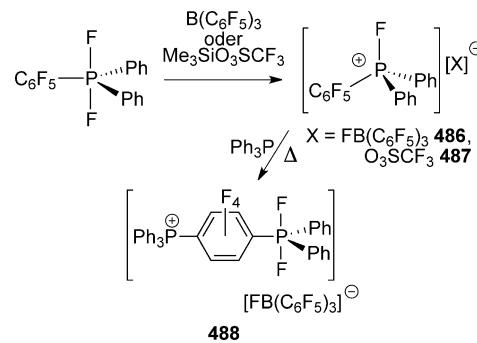
Auf der Suche nach neuen FLPs jenseits der konventionellen Lewis-Säuren berichteten wir kürzlich über außerordentlich elektrophile Lewis-Säuren, die auf kationischen P^V-Zentren basieren. Unser erster Versuch diesbezüglich entstammte der Oxidation des Aminophosphans C₆H₄-(NMeH)PPh₂ (**478**) mit XeF₂ zu C₆H₄(NMeH)PF₂Ph₂ (**479**) und anschließender Umsetzung mit 'BuLi zur Verbindung C₆H₄(NMe)PFPh₂ (**480**). Diese Spezies reagiert mit CO₂ unter Bildung von C₆H₄(NMe)(CO₂)PFPh₂ (**481**) (Schema 132). Auf ähnliche Weise wird das Diaminophoran (C₆H₄NHMe)₂PPh (**482**) zur Spezies (C₆H₄-(NMeH)₂)₂PF₂Ph (**483**) oxidiert, die mit 'BuLi zu zwei ge spannten viergliedrigen Ringen in der Struktur (C₆H₄-(NMeH)₂)₂PPh (**484**) reagiert. Diese Verbindung nimmt zwei Äquivalente CO₂ auf, wobei [C₆H₄NMe(CO₂)₂]PPh (**485**) gebildet wird (Schema 133).^[192] Diese Reaktivitäten erinnern an die Reaktionen von Boramidinaten^[87] und demonstrieren somit die Fähigkeit von kationischen P^V-Zentren, als FLP-Lewis-Säuren zu agieren.



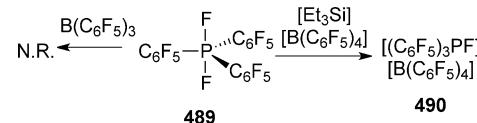
Schema 133. Reaktionen von Amidophosphonium-Verbindungen mit CO₂.

Basierend auf dem Konzept elektrophiler P^V-Kationen (EPC) als Lewis-Säuren wurde das elektronenarme Phosphan Ph₂P(C₆F₅) mit XeF₂ oxidiert und anschließend ein Fluorid-Ion vom resultierenden Difluorophosphoran abstrahiert, was zu den EPC-Salzen [Ph₂P(F)(C₆F₅)][X] [X = FB(C₆F₅)₃ (**486**), O₃SCF₃ (**487**)] führte.^[193] Im Fall des ersten Salzes **486** konnte durch VT-NMR-Experimente gezeigt werden, dass ein Austausch des Fluorids zwischen B(C₆F₅)₃ und [Ph₂P(F)(C₆F₅)]⁺ stattfindet und das P^V-Derivat somit eine mit B(C₆F₅)₃ vergleichbare Fluorophilie besitzt. Durch die Zugabe von Ph₃P und anschließendes Erhitzen wurde über para-Substitution an einer C₆F₅-Gruppe des Phosphonium-Ions die Verbindung [Ph₃P(C₆F₄)P(F)₂Ph]₂[FB(C₆F₅)₃] (**488**) generiert (Schema 134). Diese Reaktivität der EPCs gegenüber Phosphanen ist analog zu der von B(C₆F₅)₃.

Beim Bestreben, noch elektrophilere Kationen zu generieren, wurde P(C₆F₅)₃ zum entsprechenden Difluorophosphoran **489** oxidiert. Versuche, das Fluorid-Ion mit B(C₆F₅)₃ zu abstrahieren, scheiterten, was den Schluss zulässt, dass das EPC [FP(C₆F₅)₃]⁺ tatsächlich signifikant fluorophilier ist als B(C₆F₅)₃.^[194] Das Fluorid-Ion konnte aber mit [Et₃Si]-[B(C₆F₅)₄] abstrahiert werden, was das EPC-Salz [FP(C₆F₅)₃][B(C₆F₅)₄] (**490**) lieferte (Schema 135). Quantenchemische



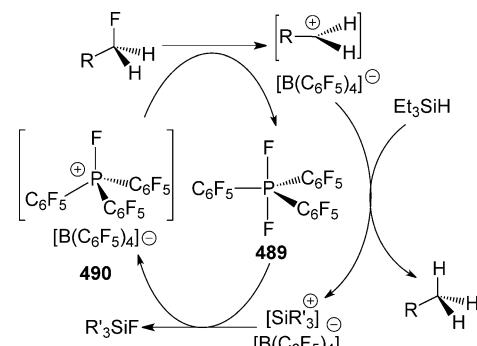
Schema 134. Synthese von **488**.



Schema 135. Synthese von **490**.

Rechnungen deuten darauf hin, dass sich der größte Teil des LUMO dieses EPC im Raum gegenüber der P-F-Bindung befindet, wo es von den Arylringen abgeschirmt wird.

Die extrem fluorophile Spezies **490** konnte zudem als Katalysator für Hydrodefluorierungen^[194] eingesetzt werden. In Gegenwart eines Silans und nur 1 Mol-% Katalysator wurden verschiedene Fluoralkane wie Fluorpantan, Fluoroctan, Adamantylfluorid und Trifluortoluol binnen einer Stunde vollständig hydrodefluoriert. Im Fall von perfluorierten Arenen wurden selektiv die Alkyl-Fluorid-Bindungen hydrodefluoriert, während die aromatischen C-F-Fragmente unangetastet blieben. Bei der stöchiometrischen Umsetzung des EPC mit Fluorpantan wurde interessanterweise das Difluorophosphan **489** isoliert. Die simultane Bildung dieser Spezies und des entsprechenden Carbokations erfordert daher im Katalysezyklus (Schema 136) eine Hydrid-Ab-



Schema 136. Katalysezyklus der Hydrodefluorierung.

straktion vom Silan, um zum Alkan-Produkt zu gelangen. Das resultierende Silylium-Kation reagiert durch Abstraktion eines Fluorid-Ions vom Difluorophosphan zum Silylfluorid und gleichzeitiger Rückbildung des EPC-Katalysators.

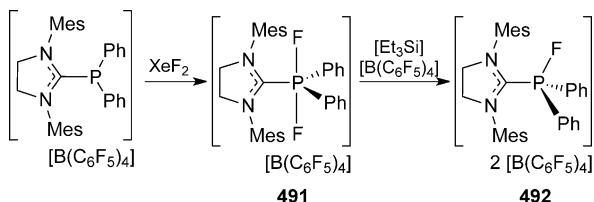
Das EPC **490** ist zudem auf ähnliche Weise in der Lage, die Isomerisierung terminaler Olefine sowie die Hydrosily-



Schema 137. Hydrosilylierung mit 490.

lierung von Alkenen und Alkinen zu katalysieren (Schema 137).^[195] Diese Reaktionen verlaufen in der Regel rasch und in hohen Ausbeuten. Vermutlich verläuft diese EPC-Hydrosilylierung über einen ähnlichen Mechanismus, wie er bereits für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dokumentiert wurde.^[111,196]

Das Bemühen, die strukturelle Vielfalt von EPCs zu erweitern, führte zur Synthese der formal dikationischen Verbindung $[(\text{SIMes})\text{PFPh}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**492**).^[197] Diese Spezies kann über XeF_2 -Oxidation des Phosphonium-Kations $[(\text{SIMes})\text{PPPh}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zur Zwischenstufe $[(\text{SIMes})\text{PF}_2\text{Ph}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**491**) und anschließende Fluorid-Abstraktion generiert werden. Das resultierende Produkt **492** (Schema 138)



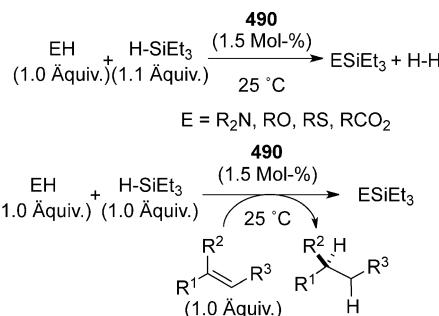
Schema 138. Synthese von 492.

ist außergewöhnlich Lewis-sauer sowohl in stöchiometrischen als auch katalytischen Reaktionen. Diese Verbindung abstrahiert tatsächlich ein Fluorid-Ion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ (**489**) und besitzt damit eine noch höhere Fluorophilie als das Kation $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}]^+$ von **490** (Schema 137). Zudem katalysiert das Dikation effektiv die Hydrodefluorierung von Fluoralkanen sowie die Hydrosilylierung von Olefinen. Diese Ergebnisse eröffnen Reaktionswege zu einer großen Bandbreite von EPCs, die unkompliziert ausgehend von Chlorphosphanen und Carben-Donoren zugänglich sind.

In jüngsten Arbeiten wurde die Elektrophilie des Kations von **490** genutzt, um Dehydrokupplungsreaktionen von Aminen, Thiolen, Phenolen und Carbonsäuren mit Silanen unter Freisetzung von H_2 zu katalysieren (Schema 138).^[198] Diese Reaktivität lässt sich mit der Hydrierung von Olefinen koppeln. Dadurch wird eine katalytische Dehydrokupplung in der Gegenwart von Olefinen ermöglicht, also eine metallfreie Route zur Transferhydrierung (Schema 139). Dafür wurde ein Mechanismus postuliert, der auf experimentellen Ergebnissen und quantenchemischen Rechnungen basiert.^[198]

10. Schlussfolgerungen

Das relativ junge Gebiet der frustrierten Lewis-Paare hat in den letzten Jahren ein rapides Wachstum sowie internationale Anerkennung erfahren. Das Zusammenspiel aktiver



Schema 139. Dehydrokupplung und Transferhydrierung mit 490.

Lewis-Säuren und -Basen, die keine Neutralisationsreaktionen eingehen, hat sich als überraschend einfacher Zugang zu neuen Reaktionen herausgestellt und führte zu zahlreichen bemerkenswerten Entdeckungen auf dem Gebiet der Aktivierung kleiner Moleküle. Die bis dahin unbekannte metallfreie Wasserstoff-Aktivierung mit Lewis-Paaren, die auf Hauptgruppenelementen basieren, hat diesem Feld von Anfang an eine große Aufmerksamkeit zuteilwerden lassen. Die heterolytische Spaltung von Diwasserstoff unter milden Bedingungen, die in vielen Fällen außerordentlich einfach und mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten verläuft, war bis dahin eine Domäne von Metallen des d- und f-Blocks. Darüber hinaus kann das resultierende Proton/Hydrid-Paar auf eine Vielzahl ungesättigter Substrate übertragen werden, was zur Entwicklung von metallfreien katalytischen Hydrierungen führte. Während das Substratspektrum anfangs nur auf wenige polare Verbindungen begrenzt war, können metallfreie FLP-katalysierte Hydrierungen mittlerweile mit einer großen Bandbreite verschiedener Substanzklassen realisiert werden, darunter einfache nicht-funktionalisierte Alkene und Alkine, Aromaten und Heteroaromaten und sogar organische Carbonylverbindungen. Die FLP-katalysierte Hydrierung ist bei einigen Substratklassen bereits kurz vor der praktischen Umsetzung, bei anderen bedarf es noch weiterer Optimierung. Wir glauben, dass FLP-Hydrierungskatalyse bei organischen Synthesen im Labormaßstab und darüber hinaus eine wichtige Rolle spielen wird. Diese Chemie könnte sich auch in andere Bereiche wie z.B. die Materialwissenschaften ausweiten, sei es als Katalysator für Wasserstoffspeicher, als Wirkprinzip in metallfreien Brennstoffzellen oder anderswo. Auch die Entwicklung von asymmetrischen FLP-katalysierten Hydrierungen, die sich als prinzipiell durchführbar erwiesen haben, wird erwartungsgemäß in naher Zukunft voranschreiten.

Die heutige FLP-Chemie geht aber weit über Wasserstoff-Aktivierung und Hydrierkatalyse hinaus. Die Fixierung kleiner Moleküle hat neue Reaktionsweisen zu Tage gebracht, die auf verschiedene Weise übertragen und genutzt werden können. Ein Beispiel dafür ist die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der FLP/ CO_2 -Reduktion, auch wenn dabei noch einige Optimierung bis zur praktischen Anwendung nötig ist. Für die Weiterentwicklung dieses Feldes ist der Einbau von robusteren Lewis-Säure-Komponenten von großer Wichtigkeit, was vielleicht durch die Rückkehr zu metallhaltigen Systemen realisiert werden könnte.

Viele FLPs besitzen ein entfernt an Metalle erinnerndes Koordinationsverhalten. Die Lewis-Säuren- und Lewis-Basen-Funktionen einiger FLPs binden kooperativ auf eine für d- oder f-Metalle typische Weise an CO oder Isonitrile. Natürlich besteht der Unterschied zu Metallen darin, dass sich Donor- und Akzeptorfunktionen hier auf verschiedenen Atomen befinden. Die Herstellung der ungewöhnlichen persistenten FLP/NO-Nitroxyl-Radikale durch kooperative Addition eines intramolekularen P/B-FLP an NO ist ein typisches Beispiel. Die resultierenden FLP/NO-Radikale reagieren wie typische Nitroxide, beispielsweise in der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation (NMP).

Die Chemie frustrierter Lewis-Paare beeinflusst mittlerweile viele Disziplinen, nicht zuletzt Struktur- und theoretische Chemie. Durch das Zusammenspiel zwischen Experiment und theoretischer Analyse wurden mechanistische Aspekte zahlreicher neuer FLP-Reaktionen mit kleinen Molekülen aufgeklärt. Zugleich ist die FLP-Chemie ein geeignetes Objekt für methodische Entwicklungen in der theoretischen Chemie, der Spektroskopie und der physikalischen Chemie. Auf dem Gebiet der Polymer-, Material- und Oberflächenchemie zeichnen sich bereits erste interessante Auswirkungen der FLP-Chemie ab.

In den letzten Jahren erfuhr die Chemie frustrierter Lewis-Paare einen steilen Aufschwung. Die bemerkenswerte Entwicklung, die mit metallfreier Diwasserstoff-Aktivierung ihren Anfang nahm, hat dazu beigetragen, dass sich zahlreiche Wege zu neuen chemischen Reaktionen und interessanten Anwendungen eröffnet haben. Dennoch ist das Gebiet der FLP-Chemie noch längst nicht ausgeschöpft. Wir betrachten es als ein nach wie vor aufstrebendes, aber immer noch relativ kleines Forschungsgebiet, das offenbar noch viel Raum für die Entdeckung neuer Reaktionen bietet, und aus dem neue chemische Systeme mit interessanten Eigenschaften entwickelt werden können. Viele junge Wissenschaftler sehen in diesem jungen Forschungsgebiet interessante Entwicklungschancen, was sicherlich auch ein Grund für die rasante Entwicklung dieses Feldes gewesen sein mag. Etwas ohne Metalle zu bewerkstelligen, von dem wir bislang glaubten, es sei nur mit Metallen realisierbar, übt eine große Faszination aus und bietet ein enormes Potential und einzigartige Gelegenheiten, Neuland zu betreten. Dies hat dazu geführt, dass die Chemie frustrierter Lewis-Paare so faszinierend ist, zumindest für uns beide und viele andere auch.

Die Autoren danken ihren Teams von talentierten Studierenden, Doktoranden, Postdoktoranden und Angestellten in Münster und Toronto für ihre Beiträge zu den hier diskutierten Forschungsarbeiten sowie ihren Kooperationspartnern für viele wichtige Beiträge. Es war ein Vergnügen, mit ihnen an diesem Gebiet zu arbeiten. G.E. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem European Research Council (ERC) und der Alexander von Humboldt-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. D.W.S. dankt dem NSERC of Canada, der Alexander von Humboldt-Stiftung und der Killam Foundation für finanzielle Unterstützung, die Vergabe des Canada Research Chairs und einen A.v.H. Senior Research Award.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441
Angew. Chem. **2015**, *127*, 6498–6541

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [2] J. N. Brönsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [3] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084–6085.
- [4] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [5] a) G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999–2013; b) W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351–371; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355–375.
- [6] a) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057; b) J. Grobe, K. Lütke-Brochtrup, B. Krebs, M. Läge, H.-H. Niemeyer, E.-U. Würthwein, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 882–895; c) T. W. Hudnall, Y. M. Kim, M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10890–10891; d) C.-B. Chiu, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2008**, 814–817; e) T.-P. Lin, P. Gualco, S. Ladeira, A. Amgoune, D. Bourissou, F. P. Gabbaï, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1168–1172; f) M. A. Courtemanche, M. A. Legare, L. Maron, F. G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326–9329.
- [7] R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 218–222.
- [8] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [9] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [10] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [11] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056–5059.
- [12] a) F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4368–4372; b) E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, F. L. Ramp, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4672; c) E. Osthaus, M. W. Haenel, in *Coal Science and Technology, Bd. II* (Hrsg.: J. A. Moulijn, K. A. Nater, H. A. G. Chermin), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 765–768; d) M. W. Haenel, J. Narangerel, U. B. Richter, A. Rufińska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1061–1066; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1077–1082; e) M. Yalpani, R. Koster, M. W. Haenel, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochemie* **1990**, *43*, 344–347; f) M. Yalpani, T. Lunow, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 687–693; g) M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 719–724.
- [13] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444–1447; b) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942–7944; c) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472; d) T. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710; e) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036; f) T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425–4437; g) T. A. Rokob, I. Pápai, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *332*, 157–211; h) M. Pu, T. Privalov, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 154305–154312.
- [14] S. M. Whitemore, G. Edvenson, D. M. Camaioni, A. Karakamkar, D. Neiner, K. Parab, T. Autrey, *Catal. Today* **2015**, DOI: 10.1016/j.cattod.2014.10.040.
- [15] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.
- [16] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641; b) G. Erker, *Organometallics* **2011**, *30*, 358–368; c) G. Erker, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 831–841; d) G. Erker, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7475–7483; e) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740–5746; f) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P.

- Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348; g) D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8526–8533; h) J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552–3557; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3624–3629; i) R. L. Melen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1161–1174.
- [17] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *334*, 1–317; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *332*, 1–350.
- [18] Sonderhefte zum Thema „Frustrated Lewis Pairs“: a) *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8999–9045 (Hrsg.: D. W. Stephan); b) *Synlett* **2014**, *25*, 1519–1541 (Hrsg.: B. List, M. Alcarazo); c) *Isr. J. Chem.* **2015**, *125*–242 (Hrsg.: D. W. Stephan, G. Erker).
- [19] a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; b) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196–8199.
- [20] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657.
- [21] H. D. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968.
- [22] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *332*, 85–110; b) J. Paradies, *Synlett* **2013**, *24*, 777–780.
- [23] R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4285–4294.
- [24] L. Zhao, H. Li, G. Lu, Z.-X. Wang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4038–4047.
- [25] S. Schwendemann, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1842–1849.
- [26] a) D. J. Parks, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809–811; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897; b) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.
- [27] a) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093–2110; b) K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9029–9032.
- [28] a) C. F. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1091–1097; b) C. F. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Organometallics* **2011**, *30*, 2117–2124.
- [29] C. B. Caputo, K. L. Zhu, V. N. Vukotic, S. J. Loeb, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 960–963; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 994–997.
- [30] a) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123; b) T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8724–8725; c) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917.
- [31] a) F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170–188; b) G. Kehr, R. Roesmann, R. Fröhlich, C. Holst, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *535*–538.
- [32] J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497–4500.
- [33] a) G. Wang, C. Chen, T. Du, W. Zhong, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1747–1752; b) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164–10168; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311–10315; c) L. Greb, P. Oña-Burgos, A. Kubas, F. C. Falk, F. Breher, K. Fink, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9056–9060.
- [34] G. E. Arnott, P. Moquist, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1394–1398.
- [35] S. C. Binding, H. Zaher, F. M. Chadwick, D. O’Hare, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9061–9066.
- [36] T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022.
- [37] Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng, Z. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12227–12231; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12435–12439.
- [38] M. Lindqvist, N. Sarnela, V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Leskelä, T. Repo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4310–4312.
- [39] a) A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1295–1298; b) A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941–947.
- [40] E. J. Lawrence, V. S. Oganesyan, D. L. Hughes, A. E. Ashley, G. G. Wildgoose, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6031–6036.
- [41] a) K. Ogata, S. Inomata, S. Fukuzawa, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2362–2365; b) P. Chenevier, L. Mugherli, S. Darbe, L. Darchy, S. DiManno, P. D. Tran, F. Valentino, M. Iannello, A. Volbeda, C. Cavazza, V. Artero, *C. R. Chim.* **2013**, *16*, 491–505; c) S. Dey, P. K. Das, A. Dey, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 42–63.
- [42] G. Lu, P. Zhang, D. Sun, L. Wang, K. Zhou, Z.-X. Wang, G.-C. Guo, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1082–1090.
- [43] S. J. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1026–1028.
- [44] G. I. Nikonorov, S. F. Vyboishchikov, O. G. Shirobokov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5488–5491.
- [45] W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 987–994.
- [46] L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320.
- [47] L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Oña-Burgos, K. Kaupmees, M. Lökov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2788–2796.
- [48] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492–7495; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7640–7643.
- [49] X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293–3303.
- [50] Y. Wang, W. Chen, Z. Lu, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7496–7499; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7644–7647.
- [51] K. Chernichenko, Á. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718–723.
- [52] a) B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7183–7186; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7321–7324; b) B.-H. Xu, R. Yanéz, H. Nakatsuka, M. Kitamura, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1347–1356.
- [53] a) G. Erös, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709–6713; b) G. Erös, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585.
- [54] a) C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13594–13595; b) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1839–1850; c) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125–156.
- [55] J. S. Reddy, B. H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638–5649.
- [56] L. Greb, C. G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876–5879; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5989–5992.
- [57] B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367–12369; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12533–12536.
- [58] a) M. Heitbaum, R. Fröhlich, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 357–362; b) S. Urban, N. Ortega, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3803–3806; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3887–3890; c) A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, *Organometallics* **2003**, *22*, 1630–1637.
- [59] T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4088–4091.

- [60] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886.
- [61] Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11963–11965.
- [62] a) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308; b) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40–75; c) D. J. Ager, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3340–3380; d) Q.-A. Chen, Z.-S. Ye, Y. Duan, Y.-G. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 497–511; e) P. Etayo, A. Vidal-Ferran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 728–754; f) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282–2291.
- [63] Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5729–5731.
- [64] a) J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9120–9129; b) J. Chen, K. Venkatasubbaiah, T. Pakkirisamy, A. Doshi, A. Yusupov, Y. Patel, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8861–8867.
- [65] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.
- [66] D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668.
- [67] G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026–9028.
- [68] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187.
- [69] M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414.
- [70] Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810–6813.
- [71] F. Schulz, V. Sumerin, S. Heikkilä, B. Pedersen, C. Wang, M. Atsumi, M. Leskelä, T. Repo, P. Pykkö, W. Petry, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20245–20257.
- [72] H. Zaher, A. E. Ashley, M. Irwin, A. L. Thompson, M. J. Gutmann, T. Krämer, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9755–9757.
- [73] A. Karkamkar, K. Parab, D. M. Camaiioni, D. Neiner, H. M. Cho, T. K. Nielsen, T. Autrey, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 615–619.
- [74] H. Kim, Y. Rhee, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13348–13355.
- [75] Y. Guo, X. He, Z. Li, Z. Zou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3419–3423.
- [76] I. Bakó, A. Stirling, S. Bálint, I. Pápai, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9023–9025.
- [77] L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 112–115.
- [78] A. J. V. Marwitz, J. L. Dutton, L. G. Mercier, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10026–10029.
- [79] X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12448–12450.
- [80] a) K. Axenov, C. Momming, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14069–14073; b) P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534–1541.
- [81] T. Wiegand, H. Eckert, O. Ekkert, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4236–4249.
- [82] M. Sajid, G. Kehr, T. Wiegand, H. Eckert, C. Schwickert, R. Pottgen, A. J. P. Cardenas, T. H. Warren, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8882–8895.
- [83] a) C. Rosorius, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 149–155; b) C. Rosorius, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Organometallics* **2011**, *30*, 4211–4219.
- [84] a) A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4288–4290; b) A. Stute, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4487–4499.
- [85] A. Stute, L. Heletta, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739–11741.
- [86] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477.
- [87] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559–13568.
- [88] B.-H. Xu, K. Bussmann, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, J. G. Brandenburg, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2013**, *32*, 6745–6752.
- [89] a) S. Schwendemann, S. Oishi, S. Saito, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 212–217; b) M. Lindqvist, K. Axenov, M. Nieger, M. Raeisaenen, M. Leskelä, T. Repo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10412–10418.
- [90] C. M. Mömeling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773.
- [91] D. Voicu, M. Abolhasani, R. Choueiri, G. Lestari, C. Seiler, G. Ménard, J. Greener, A. Guenther, D. W. Stephan, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3875–3880.
- [92] a) I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640–9650; b) M. Harhausen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2801–2809.
- [93] R. C. Neu, G. Ménard, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9016–9018.
- [94] T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367–2378.
- [95] a) M. Feroci, I. Chiarotto, S. V. Cipriotti, A. Inesi, *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 95–101; b) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29; c) E. L. Kolychev, T. Bannenberg, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938–16946; d) E. Theuerarten, T. Bannenberg, M. D. Walter, D. Holschumacher, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1651–1662.
- [96] C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 630–637.
- [97] P. Molina, M. Alajarin, A. Arques, *Synthesis* **1982**, 596–597.
- [98] G. Ménard, T. M. Gilbert, J. A. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 4416–4422.
- [99] F. Bertini, V. Lyaskoyskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201–204.
- [100] E. Theuerarten, J. Schlosser, D. Schluns, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9101–9110.
- [101] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4011–4014.
- [102] S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9033–9045.
- [103] J. Boudreau, M. A. Courtemanche, F. G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131–11133.
- [104] X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1833–1835.
- [105] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Y. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Frohlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.
- [106] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919.
- [107] G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446–6449.
- [108] a) A. G. Tskhovrebov, E. Solari, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1471–1473; b) A. G. Tskhovrebov, B. Vuichoud, E. Solari, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9486–9492.
- [109] R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170–176.

- [110] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023–10027.
- [111] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.
- [112] K. Takeuchi, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11304–11306.
- [113] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.
- [114] M. J. Sgro, J. Domer, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7253–7255.
- [115] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8396–8399; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8546–8549.
- [116] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3035–3039.
- [117] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7007–7010.
- [118] H. C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 65–72.
- [119] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780–787.
- [120] M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1118–1121; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1136–1139.
- [121] M. Sajid, L. M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243–2246; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2299–2302.
- [122] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974–4977.
- [123] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [124] O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610–4616.
- [125] O. Ekkert, G. G. Miera, T. Wiegand, H. Eckert, B. Schirmer, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2657–2664.
- [126] a) M. Sajid, A. Lawzer, W. S. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567–18574; b) H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [127] A. Cardenas, B. Culotta, T. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567–7571; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7709–7713.
- [128] J. C. M. Pereira, M. Sajid, G. Kehr, A. Wright, B. Schirmer, Z. W. Qu, S. Grimme, G. Erker, P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 513–519.
- [129] R. Liedtke, F. Scheidt, J. Ren, B. Schirmer, A. J. P. Cardenas, C. G. Daniliuc, H. Eckert, T. H. Warren, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9014–9027.
- [130] a) R. Longhi, R. O. Ragsdale, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 768–770; b) M. D. Lim, I. M. Lorkovic, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1026–1028; c) Y.-L. Zhao, J. W. Flora, W. D. Thweatt, S. L. Garrison, C. Gonzales, K. N. Houk, M. Marquez, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1223–1231.
- [131] a) R. Kow, M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2715–2716; b) A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 578–580; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 584–586; c) R. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, *5*, 1916–1917; d) M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1370–1372; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1421–1422; e) M. Pilz, J. Allwohn, P. Wilwershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1030–1032; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1085–1087; f) K. S. Cook, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5411–5418.
- [132] a) T. Tomioka, R. Sankranti, T. G. Vaughan, T. Maejima, T. Yanase, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8053–8058; b) T. Tomioka, Y. Takahashi, T. Maejima, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5113–5118.
- [133] P. Moquist, G.-Q. Chen, C. Mück-Lichtenfeld, K. Bussmann, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 816–825.
- [134] a) J. Yu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3312–3315; b) J. Möbus, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 632–638.
- [135] a) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673–674; b) A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853–6854; c) J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2236–2238; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373–2376; d) M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701–3704; e) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 99–101; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92–94; f) H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 287–344; g) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [136] C. M. Mömmling, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280–12289.
- [137] a) Y. Hasegawa, G. Kehr, S. Ehrlich, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 797–803; b) Y. Hasegawa, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12168–12171; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12364–12367.
- [138] G. Stork, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2178–2180.
- [139] R. C. Neu, E. Otten, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9709–9712; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9889–9892.
- [140] a) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826–8829; b) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18463–18478.
- [141] X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6465–6476.
- [142] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1546–1554.
- [143] A. M. Chapman, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9067–9072.
- [144] X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Organometallics* **2013**, *32*, 7306–7311.
- [145] a) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718–1719; b) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 1041–1051; c) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625; d) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375–1377; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406–1408; e) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031; f) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235–2243; g) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283.
- [146] S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14531–14536.
- [147] a) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77–83; b) M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592–4597.
- [148] X. Xu, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6109–6111.
- [149] a) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13629–13632; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13874–13877; b) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12431–12443.
- [150] S. K. Podianachari, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, J. L. Petersen, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8830–8833; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8960–8963.
- [151] S. K. Podianachari, G. Kehr, C. Mück-Lichtenfeld, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17444–17456.

- [152] H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 927–949; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 932–954.
- [153] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2610–2612.
- [154] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2516–2519; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2576–2579.
- [155] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11343–11345; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11505–11507.
- [156] M. P. Boone, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 5537–5542.
- [157] a) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53; b) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647–3654.
- [158] M. P. Boone, D. W. Stephan, *Organometallics* **2014**, *33*, 387–393.
- [159] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397.
- [160] M. P. Boone, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8508–8511.
- [161] X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2123–2132.
- [162] T. Voss, C. Chen, G. Kehr, E. Nauha, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3005–3008.
- [163] P. K. Dornan, L. E. Longobardi, D. W. Stephan, *Synlett* **2014**, *25*, 1521–1524.
- [164] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594–6607.
- [165] A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5582–5585; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5664–5667.
- [166] S. J. Geier, M. A. Dureen, E. Y. Ouyang, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 988–993.
- [167] C. A. Tanur, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 3652–3657.
- [168] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6422–6432.
- [169] X. Zhao, A. Lough, D. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6731–6743.
- [170] X. Zhao, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10304–10308.
- [171] X. Zhao, E. Otten, D. T. Song, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2040–2044.
- [172] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12418–12421; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12644–12647.
- [173] J. G. M. Morton, M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8947–8949.
- [174] G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 478–480.
- [175] B. Birkmann, T. Voss, S. J. Geier, M. Ullrich, G. Kehr, G. Erker, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5310–5319.
- [176] C. Kreitner, S. J. Geier, L. J. E. Stanlake, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6771–6777.
- [177] Y. T. Zhang, G. M. Miyake, E. Y. X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10158–10162; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10356–10360.
- [178] Y. T. Zhang, G. M. Miyake, M. G. John, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y. X. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9119–9134.
- [179] J. H. He, Y. T. Zhang, E. Y. X. Chen, *Synlett* **2014**, *25*, 1534–1538.
- [180] T. Q. Xu, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1774–1777.
- [181] G. Ménard, L. Tran, J. S. J. McCahill, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6759–6763.
- [182] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4485–4488.
- [183] a) A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371; b) J. A. Plumley, J. D. Evansack, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5985–5992; c) A. L. Gille, T. M. Gilbert, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1681–1689.
- [184] W. Uhl, C. Appelt, *Organometallics* **2013**, *32*, 5008–5014.
- [185] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256–4259; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4350–4353.
- [186] C. Appelt, J. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5911–5914; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6013–6016.
- [187] W. Uhl, C. Appelt, J. Backs, H. Westenberg, A. Wollschlager, J. Tannert, *Organometallics* **2014**, *33*, 1212–1217.
- [188] B. Inés, S. Holle, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8389–8391; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8567–8569.
- [189] M. Reissmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.
- [190] a) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282; b) P. Koelle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418; c) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163.
- [191] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384–17387.
- [192] L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4714–4717; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4792–4795.
- [193] L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2629–2635.
- [194] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
- [195] M. Pérez, L. J. Hounjet, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18308–18310.
- [196] a) W. E. Piers, A. J. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262; b) R. Roesler, B. J. N. Har, W. E. Piers, *Organometallics* **2002**, *21*, 4300–4302; c) J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247–8254; d) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098.
- [197] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538–6541; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656–6659.
- [198] M. Perez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 10917–10921.

Eingegangen am 20. Oktober 2014

Übersetzt von Dr. Andreas Feldmann und Dr. Christoph Rosorius