

## Organoaluminium-Boryl-Komplexe\*\*

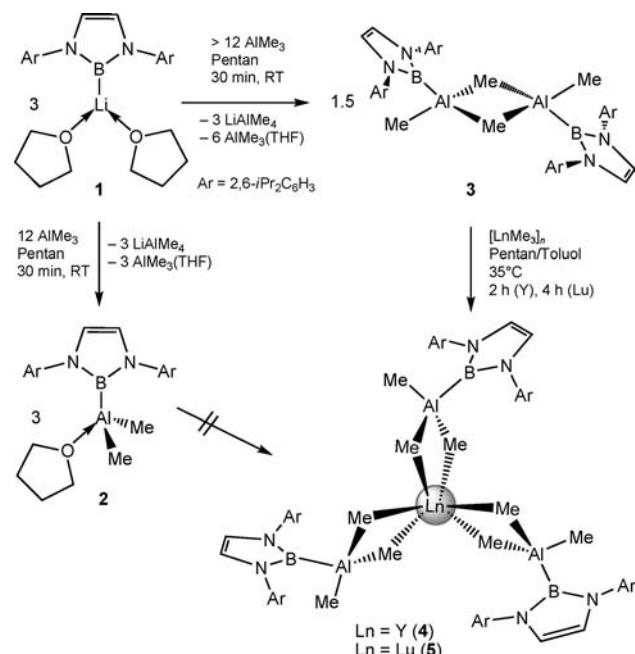
Nicole Dettenrieder, H. Martin Dietrich, Christoph Schädle, Cäcilia Maichle-Mössmer, Karl W. Törnroos und Reiner Anwander\*

Metallvermittelte Borylierungen nehmen in vielen katalytischen organischen Prozessen eine Schlüsselrolle ein, weshalb isolierbare Metall-Boryl-Komplexe als besonders interessante Zielverbindungen in der experimentellen und mechanistischen Organometallchemie gelten.<sup>[1]</sup> Die elektronenarme Natur von Bor-Reagentien hat die Erarbeitung von Reaktionsvorschriften, die (zuvor isolierte) Carbanion-artige nukleophile Boryle nutzen, entscheidend behindert.<sup>[2]</sup> Schließlich war es die bahnbrechende Entdeckung des Borzentrierten anionischen Nukleophils (THF)<sub>2</sub>Li[B(NArCH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>iPr<sub>2</sub>-2,6)<sup>[3]</sup> im Jahr 2006, welche seitdem eine faszinierende Metall-Boryl-Chemie eingeleitet hat.<sup>[4-8]</sup> Die Synthese des Lithium-Boryls **1** wurde ursprünglich durch die Reduktion des N-heterocyclischen Carben (NHC)-Analogen<sup>[9]</sup> 2-Brom-1,3,2-diazaborol mit Lithium-Naphthalenid erreicht,<sup>[3]</sup> wobei dessen nukleophiler Charakter durch Reaktionen mit organischen Elektrophilen wie PhCHO, MeOTf und *n*BuCl<sup>[3a,c,5b]</sup> nachgewiesen wurde. Zudem wurden mehrere N-heterocyclische Boryl-Übergangsmetallkomplexe aus **1** durch nukleophile Borylierung, d.h. Metall-Ligand-Austausch (wobei der Ligand ein Halogenid oder Alkoxid war), erhalten sowie Derivate für Ti, Hf,<sup>[6]</sup> Cu,<sup>[5b,7a,d]</sup> Ag, Au<sup>[7a]</sup> und Zn<sup>[5b,7b]</sup> strukturell charakterisiert. Außerdem wurden die Magnesium-Komplexe BrMg[B(NArCH)<sub>2</sub>](THF)<sub>2</sub> und Mg[B(NArCH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> durch Brom-Boryl-Austausch zwischen MgBr<sub>2</sub> und **1** synthetisiert.<sup>[5b,8]</sup> Die Reihe der Metall-Boryl-Komplexe wurde kürzlich auf die Seltenerdmetalle erweitert, als Mountford et al. und Hou et al. unabhängig voneinander die ersten Boryl-Komplexe der Gruppe 3 und der Lanthanoide [Ln[B(NArCH)<sub>2</sub>](CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>n</sub>] (Ln = Sc,<sup>[10,11]</sup> Y, Lu,<sup>[10]</sup> Gd,<sup>[11]</sup> n = 1 (Sc), 2 (Y, Lu, Gd)) gemäß einer „Ladungsneutralisierungsreaktion“ erhielten, indem sie [Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Salze als Ausgangsstoffe verwendeten und sich die Fällung von LiBPh<sub>4</sub><sup>[12]</sup> zunutze machten.

Interessanterweise scheint (THF)<sub>2</sub>Li[B(NArCH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1**) bislang das einzige Reagens zu sein, das für weitere Umset-

zungen solcher anionischer Boryl-Einheiten eingesetzt wurde. Angesichts der Tatsache, dass die Polarität und damit die Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-Bindung entscheidend vom Metallzentrum abhängt und wegen der zentralen Bedeutung Organoaluminium-vermittelter (katalytischer) Umsetzungen,<sup>[13]</sup> wurde unser Interesse auf die Synthese und Reaktivität von Aluminium-Boryl-Komplexen gelenkt.

Wegen des nukleophilen Charakters des Lithium-Boryls **1** prüften wir seine Reaktivität gegenüber der Lewis-Säure AlMe<sub>3</sub> (Schema 1; Einzelheiten der Synthese sind in den Hintergrundinformationen angegeben). Der geplante Reaktionsablauf würde demnach zwei Äquivalente AlMe<sub>3</sub> erfordern, um die Lithium-koordinierten THF-Moleküle unter Bildung von AlMe<sub>3</sub>(THF) zu binden,<sup>[14]</sup> während zwei weitere Äquivalente AlMe<sub>3</sub> das Lithium-Ion als unlösliches LiAlMe<sub>4</sub><sup>[15]</sup> verdrängen und damit Me<sub>2</sub>Al[B(NArCH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bilden sollten.



**Schema 1.** Synthese und Reaktionswege von Dimethylaluminium-Boryl-Komplexen und Bildung von Seltenerdmetall-Heteroaluminat-Komplexen.

Wir konnten zwei Aluminium-Boryl-Komplexe isolieren und strukturell charakterisieren: (THF)Me<sub>2</sub>Al[B(NArCH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**2**) und lösungsmittelfreies {( $\mu$ -Me)MeAl[B(NArCH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>} (**3**).<sup>[16]</sup> NMR-spektroskopische Untersuchungen offenbarten eine stark ausgeprägte Konkurrenz der Lewis-aziden Bor-

[\*] N. Dettenrieder, Dr. H. M. Dietrich, C. Schädle, Dr. C. Maichle-Mössmer, Prof. Dr. R. Anwander  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
E-Mail: reiner.anwander@uni-tuebingen.de  
Homepage: <http://anorganik.uni-tuebingen.de/akanwander>

Prof. Dr. K. W. Törnroos  
Department of Chemistry, University of Bergen  
Allégenaten 41, 5007 Bergen (Norwegen)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

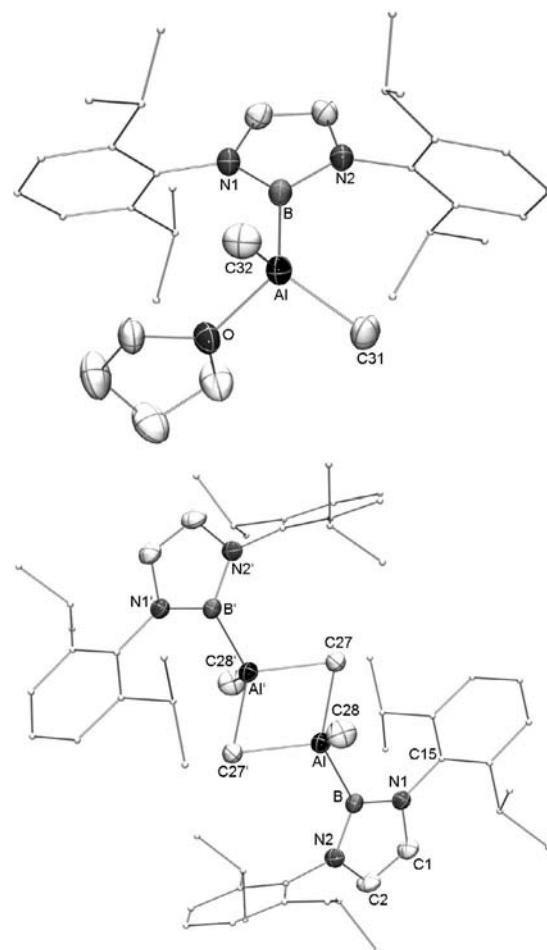
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200954> zu finden.

und Aluminium-Zentren um vorhandene THF-Donormoleküle (Abbildungen S1 und S2). Das vorgeschlagene Gleichgewicht  $\text{AlMe}_3 + \mathbf{2} \rightleftharpoons \text{THF}(\text{AlMe}_3) + 0.5\mathbf{3}$  ist extrem zur linken Seite hin verschoben und geht mit einer starken Bindung des THF an die  $\text{AlMe}_2$ -Gruppe des Boryl-Komplexes einher. Folglich lieferte die stöchiometrische Menge von 4 Äquiv.  $\text{AlMe}_3$  hauptsächlich Komplex **2**, während sogar die Verwendung von über 20 Äquiv.  $\text{AlMe}_3$  die Bildung von Komplex **2** nicht vollständig unterdrücken konnte. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Komplex **2** in quantitativer Ausbeute durch Zugabe eines Überschusses THF zu **3** erhalten wurde.

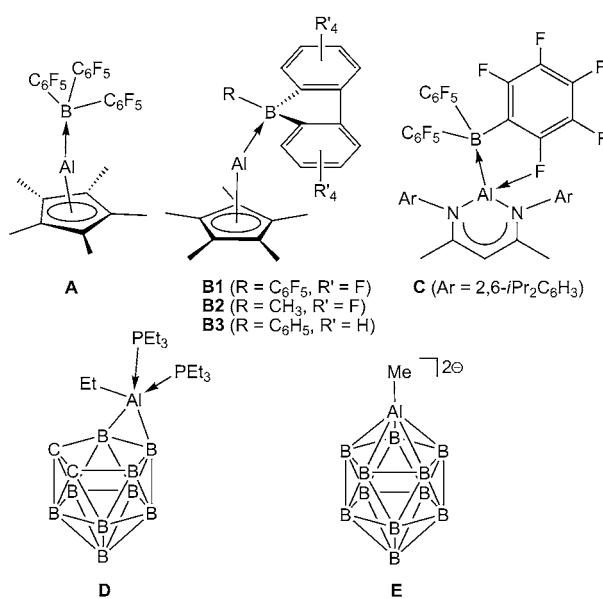
Es gibt wenige Beispiele für nichtstabilisierte direkte Al-B-Bindungen, die allesamt aus der Koordination einer nucleophilen Aluminium-Verbindung an ein elektronenarmes Bor-Zentrum resultieren. Der im Jahr 2000 von Cowley und Mitarbeitern publizierte Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**A**) war das erste Beispiel einer derartigen Aluminium(I)-Bor-Donor-Akzeptor-Bindung.<sup>[17]</sup> Ähnliche Komplexe wurden später von Piers et al., basierend auf verschiedenen perfluorierten und phenylsubstituierten Borafluorenen (**B**),<sup>[18]</sup> sowie von Roesky et al. beschrieben, der einen Ketimidinat- statt eines Cyclopentadienyl-Stützliganden (**C**) verwendete.<sup>[19]</sup> Das Aluminium-Zentrum in letzterem Komplex  $[\text{LAl} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ( $\text{L} = \text{HC}(\text{CMeNAr})_2$ ) weist sowohl Lewis-basischen als auch -aziden Charakter auf, was durch einen zusätzlichen kleinen Al-F-Abstand (2.156(3) Å) belegt wird.<sup>[19]</sup> Wichtig erscheint, dass sowohl direkte als auch H-unterstützte mehrfache Al-B<sub>n</sub>-Bindungen schon 1970 von Hawthorne et al. sowohl in neutralen als auch anionischen Bor-Clustern (z.B. **D** = *nido*- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}\text{AlEt}(\text{PEt}_3)_2$ ; **E** =  $\text{Na}_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlMe}]$ ) nachgewiesen wurden, wobei zur Synthese in der Regel Protonolyse-Protokolle mit aziden Carboranen und Boranen sowie Alkylaluminium-Verbindungen verwendet wurden.<sup>[20-23]</sup>

Die Aluminium-Boryl-Komplexe **2** und **3** weisen vierfach koordinierte Aluminium-Zentren auf, was entweder durch

THF-Koordination oder Dimerisierung über Methylgruppen erreicht wird (Abbildung 1). Die Al-B-Bindungslängen von 2.150(2) und 2.119(3) Å ähneln denen in den Komplexen **A** (2.169(3) Å),<sup>[17]</sup> **B** (2.115(2)–2.149(7) Å)<sup>[18]</sup> und **C** (2.183(5) Å).<sup>[19]</sup> Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass in den Komplexen **2** und **3**, im Unterschied zu den Komplexen **A**–**C**, das Bor-Atom als Donor und nicht als Akzeptor fungiert. Der außergewöhnlich kleine Al-B-Abstand (2.119(3) Å) in Komplex **3**, der auch kleiner ist als die engsten Al-B-Kontakte in Aluminium-Carboran-Komplexen (**D**, 2.128(5) Å),<sup>[20d]</sup> spricht für eine besonders starke Bindung. Die terminale Al-C(Methyl)-Bindung in Komplex **3** (Al-C28 = 1.964(3) Å) ist etwas länger als die entsprechenden Bindungen in  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  (1.949(2) und 1.956(2) Å),<sup>[24]</sup> aber kürzer als die im Amin-Amido-Komplex  $[2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{iPr}_2$ -



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **2** (oben) und **3** (unten) mit Auslenkungsparametern entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt, und die Kohlenstoffatome der aromatischen Gruppen sind mit reduziertem Radius dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2**: B-Al 2.150(2), B-N1 1.454(3), B-N2 1.449(3), Al-C31 1.974(2), Al-C32 1.981(2), Al-O 1.940(2); N1-B-N2 101.7(2), B-Al-C31 115.34(9), B-Al-C32 117.87(9), B-Al-O 106.26(8). **3**: B-Al 2.119(3), B-N1 1.442(3), B-N2 1.447(3), Al-C27 2.124(3), Al-C28 1.964(3), Al···Al' 2.609(2); N1-B-N2 102.6(2), B-Al-C27 111.8(2), B-Al-C28 124.3(2), C27-Al-C28 101.3(2), C27-Al-C27' 104.41(9).



2,6)NCMe<sub>2</sub>]-6-[(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>iPr<sub>2</sub>-2,6)NHCMe<sub>2</sub>]C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N]AlMe<sub>2</sub>  
(1.9814(17) und 1.9764(18) Å).<sup>[25]</sup>

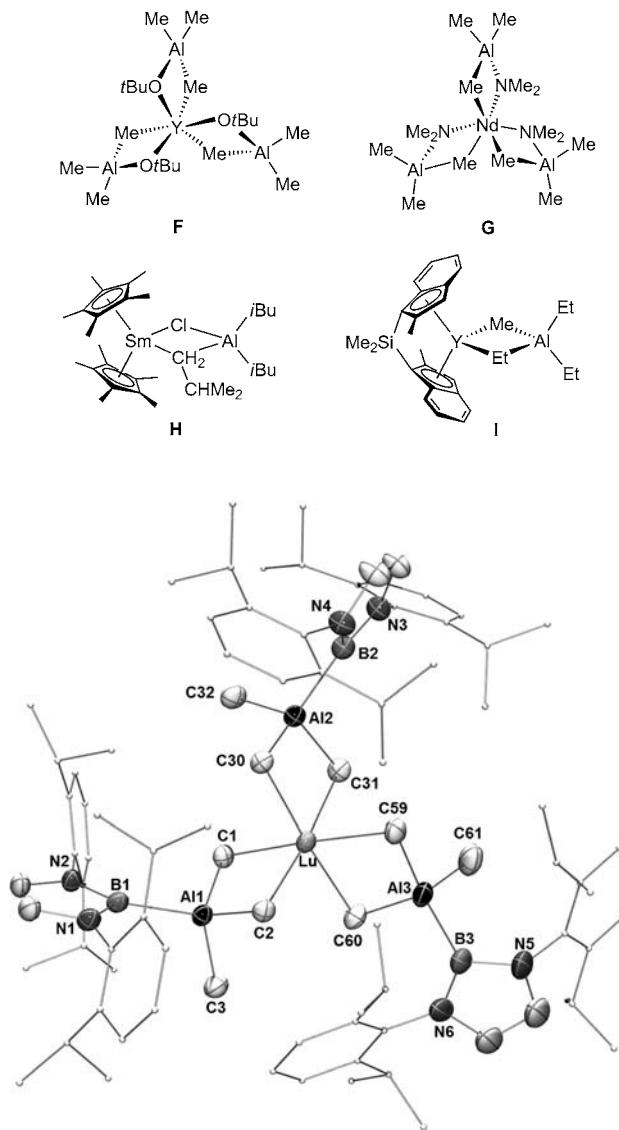
Bei Raumtemperatur weist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von donorfreiem **3** nur ein (relativ breites) Singulett bei  $-0.57$  ppm für die an das Aluminium gebundenen Methylgruppen auf ([D<sub>8</sub>]Toluol, 26°C), ein Indiz für deren hohe Beweglichkeit auf der NMR-Zeitskala. Eine NMR-Studie mit variabler Temperatur bestätigte die Dekoaleszenz dieser Methyl-Resonanz in zwei unterschiedliche Signale schon bei  $-10$  °C (Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>:  $-20$  °C, Abbildung S3). Die gehinderte Rotation um die Ar-N-Bindung aufgrund des sterischen Anspruchs der Isopropylgruppen ergibt zwei unterschiedliche Methylsignale, während die 2,6-Diisopropylphenyl-Ringe selbst im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum äquivalent sind.<sup>[3a]</sup> Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **3** weist ein Singulett bei  $27.9$  ppm (**2**,  $31.9$  ppm) auf, welches gegenüber den <sup>11</sup>B-Signalen der Komplexe **A** ( $-32.9$  ppm)<sup>[17]</sup> und **C** ( $-26.52$  ppm)<sup>[19]</sup> mit vierfach koordinierten Bor-Atomen zu tiefem Feld verschoben ist.

Um die Eigenschaften von Komplex **3** und hier insbesondere dessen Austauschverhalten besser abzuschätzen, untersuchten wir seine Reaktivität gegenüber amorphem [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (Ln = Y, Lu).<sup>[14a]</sup> An dieser Stelle ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass solche polymeren, unlöslichen Sel tenerdmetall-Methyl-Derivate einfach Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub> oder Al<sub>2</sub>Et<sub>6</sub> unter Bildung von Hexan- und Toluol-löslichen Alkylaluminat-Komplexen [Ln(AlR<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] addieren.<sup>[26]</sup> Die Behandlung einer Suspension von [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (Ln = Y, Lu) in einer Toluol-Pentan-Mischung mit 1.5 Äquivalenten **3** führte zu einer klaren Lösung, aus der bei  $-40$  °C Einkristalle der Ln-zentrierten Komplexe Ln[( $\mu$ -Me)<sub>2</sub>AlMeB(NArCH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = Y, **4**; Lu, **5**) gezüchtet wurden (Schema 1).<sup>[16]</sup> Die ca. 1.7 nm große Molekülstruktur von **5** offenbarte eine Hexamethyl-Koordination des Lu-Zentrums und endständige Aluminium-gebundene Boryl-Liganden (Abbildung 2). Entscheidend ist, dass der donorkoordinierte Komplex **2** unter diesen Bedingungen nicht mit [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> reagiert, was die gesteigerte Lewis-Azidität des Aluminium-Zentrums in [AlMe<sub>2</sub>(Boryl)] und demzufolge eine sehr starke Al-THF-Wechselwirkung in **2** untermauert.

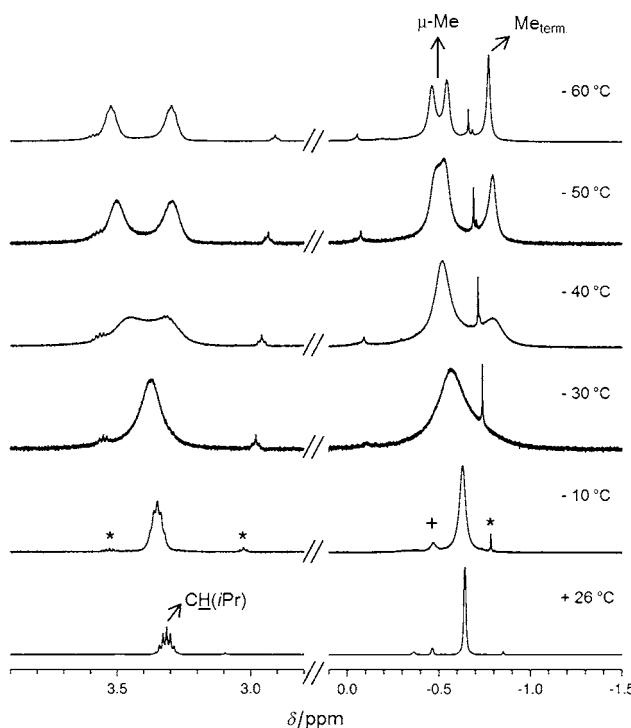
Die Ln-AlMe<sub>3</sub>X-Heteroaluminat-Bindung in den Komplexen **4** und **5** (X = Boryl) spiegelt sicherlich eine starke Wechselwirkung zwischen Bor und Aluminium wider, kann aber darüber hinaus auf der Basis zusätzlicher elektronischer und sterischer Argumente erklärt werden. Monoanionisches X, das stark elektronegative Donoratom (OR, NR<sub>2</sub>, Cl) aufweist, scheint ausschließlich unter Bildung heteroverbrückter Einheiten an das Ln-Zentrum gebunden zu werden,<sup>[27]</sup> wie für **F**,<sup>[28] **G**,<sup>[29]</sup> und **H**,<sup>[30]</sup> veranschaulicht wird. Für den Fall von Heteroaluminat-Komplexen mit unterschiedlichen Alkylgruppen befindet sich das sterisch anspruchsvollere X in der terminalen Position, das heißt, ausschließlich an das Aluminium gebunden (**I**).<sup>[31]</sup> Das Bindungsmotiv des Heteroaluminato-Liganden in den Komplexen **4** und **5** (X = sterisch sehr anspruchsvolles Boryl) entspricht letztgenanntem, was ein Carbanion-ähnliches Verhalten des nukleophilen Boryl-Liganden nahelegt.<sup>[2,3]</sup> Die Lu-C(Methyl)- und Al-B-Bindungslängen sind jeweils vergleichbar mit denen in Lu(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2.455(2)–2.471(2) Å) und</sup>

Komplex **3**. Die chemische Verschiebung  $\delta$ (<sup>11</sup>B) = +28.6 ppm für **5** bestätigt ein dreifach koordiniertes Borzentrum.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **4** und **5**, aufgenommen bei Raumtemperatur, zeigen für die AlMe<sub>3</sub>-Gruppen jeweils nur ein Signal in der Hochfeldregion bei  $-0.68$  ppm ([D<sub>8</sub>]Toluol, 26°C, **4**, Ln = Y, Abbildungen 3 und S4) und  $-0.32$  ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 26°C, **5**, Ln = Lu, Abbildung S5).



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** mit Auslenkungsparametern entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt, und die Kohlenstoffatome der aromatischen Gruppen sind mit reduziertem Radius dargestellt. Fehlordnungen in den Ar<sup>Pr</sup>-Gruppen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-Al1 2.153(3), B2-Al2 2.152(3), B3-Al3 2.153(4), Al1-C1 2.099(3), Al1-C2 2.100(3), Al1-C3 1.982(3), Al2-C30 2.100(3), Al2-C31 2.104(3), Al2-C32 1.973(3), Al3-C59 2.099(3), Al3-C60 2.091(3), Al3-C61 1.980(4), Lu-C1 2.472(3), Lu-C2 2.466(3), Lu-C30 2.479(3), Lu-C31 2.491(3), Lu-C59 2.478(3), Lu-C60 2.503(3); C1-Lu-C2 86.03(9), C1-Al1-C2 106.7(2), C2-Al1-C3 105.3(2), C30-Lu-C31 85.85(9), C30-Al2-C31 107.3(2), C30-Al2-C32 108.0(2), C59-Lu-C60 85.3(1), C59-Al3-C60 107.3(2), C59-Al3-C61 107.7(2).



**Abbildung 3.** Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4**. Die Spektren zeigen die Aufspaltung der Methinprotonen der Isopropylgruppen sowie die Aufspaltung der AlMe<sub>3</sub>-Gruppen in drei Signale bei tieferen Temperaturen (Me<sub>term.</sub> = terminale Methylgruppen). Verunreinigungen sind mit Sternchen und Kreuzchen markiert (\* = 2, + = 3).

Für beide Komplexe spalten die verbrückenden und terminalen Methylgruppen bei tieferen Temperaturen mit Integralverhältnissen von 2:1 auf (**4**: ca. -40°C, Abbildung 3; **5**: ca. -10°C, Abbildung S6). Die Signale der verbrückenden Methylgruppen zeigen bei weiterer Abkühlung der Probe eine zweite Dekoaleszenz (**4**: ca. -50°C, Abbildung 3; **5**: ca. -25°C, Abbildung S6). In Übereinstimmung mit Lit. [32] liegt die Dekoaleszenztemperatur *T<sub>c</sub>* für den Komplex mit dem größeren Yttrium-Zentrum niedriger. Diese Beobachtung kann durch eine höhere sterische Absättigung am Lutetium-Zentrum und damit verbunden weniger schnellem Alkylaustausch zwischen verbrückenden und terminalen Methylgruppen der AlMe<sub>3</sub>-Einheiten erklärt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Boryllithium (THF)<sub>2</sub>Li[B(NArCH)<sub>2</sub>] (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>iPr<sub>2</sub>-2,6) mit AlMe<sub>3</sub> unter Methyl-Boryl-Ligandenaustausch unter Bildung des Boryl-Aluminium-Komplexes (THF)Me<sub>2</sub>Al[B(NArCH)<sub>2</sub>] reagiert. Wegen des stark Lewis-aziden Aluminium-Zentrums ist es schwer, eine Abspaltung von koordiniertem THF unter Bildung von [Me<sub>2</sub>Al[B(NArCH)<sub>2</sub>]]<sub>2</sub> zu erreichen (nur durch den Einsatz eines großen Überschusses an AlMe<sub>3</sub>). Allerdings ist die Abwesenheit von THF notwendig, um den Organoaluminium-Boryl-Komplex an [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> zu addieren (Ln = Y, Lu). Die erhaltenen Selten-erdmetall-zentrierten Komplexe Ln[(μ-Me)<sub>2</sub>AlMeB(NArCH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> weisen an das Aluminium gebundene terminale Boryl-Liganden auf und dokumentieren daher deren Carbanion-artiges Verhalten. Aktuell konzentrieren sich unsere

Arbeiten auf die Synthese weiterer Gruppe-13-Boryl-Komplexe sowie deren Derivatisierung und Reaktivität.

Eingegangen am 3. Februar 2012  
Online veröffentlicht am 22. März 2012

**Stichwörter:** Aluminium · Bor · Boryl-Anionen · Lutetium · Yttrium

- [1] a) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [2] a) P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6812–6817; b) M. Wagner, N. J. R. van Eikema Hommes, H. Noeth, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 607–614; c) C.-H. Lai, P.-T. Chou, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 713–723.
- [3] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 802–803; c) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079; d) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9600.
- [4] a) T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1946–1948.
- [5] a) M. Yamashita, K. Nozaki, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1187–1194; b) M. Yamashita, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1377–1392.
- [6] T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163.
- [7] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713; b) T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708–6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610; c) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923; d) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3951–3958.
- [8] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571.
- [9] a) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758–9759; b) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [10] L. M. A. Saleh, K. H. Birjkumar, A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, S. Aldridge, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3836–3839.
- [11] S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6484–6487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6360–6363.
- [12] For examples, see: a) W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6745–6752; b) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894–3909; c) B. R. Elvidge, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6777–6788; d) X. Fang, X. Li, Z. Hou, J. Assoud, R. Zhao, *Organometallics* **2009**, *28*, 517–522.
- [13] *Organometallics in Synthesis. A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, Großbritannien, **1994**.
- [14] a) H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437–5440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303–5306; b) H. M. Dietrich, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5783–5785.

- [15] a) E. Le Roux, F. Nief, F. Jaroschik, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2007**, 4866–4870; b) R. Litlabø, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9702–9706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9560–9564.
- [16] Verbindung **2** ( $C_{32}H_{50}AlBN_2O$ ,  $M_r = 516.53 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert aus einer Toluol-Pentan-Mischung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 12.2128(5)$ ,  $b = 10.7074(3)$ ,  $c = 25.0255(10) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.683(3)^\circ$ ,  $V = 3215.8(2) \text{ \AA}^3$ , und  $d_{\text{ber}} = 1.067 \text{ g cm}^{-3}$  für  $Z = 4$ . Die Daten wurden bei  $173(2) \text{ K}$  auf einem STOE-IPDSII-System aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung von 6578 (gesamt) und 5866 ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) Reflexen bis auf  $R1 = 0.0676$  und  $wR2 = 0.1424$  verfeinert. Verbindung **3** ( $C_{56}H_{84}Al_2B_2N_4$ ,  $M_r = 888.85 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert aus einer Toluol-Pentan-Mischung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 14.9446(14)$ ,  $b = 12.2129(9)$ ,  $c = 16.0766(15) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.669(7)^\circ$ ,  $V = 2883.5(4) \text{ \AA}^3$ , und  $d_{\text{ber}} = 1.024 \text{ g cm}^{-3}$  für  $Z = 2$ . Die Daten wurden bei  $173(2) \text{ K}$  auf einem STOE-IPDSII-System aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung von 5244 (gesamt) und 4193 ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) Reflexen bis auf  $R1 = 0.0697$  und  $wR2 = 0.1336$  verfeinert. Verbindung **5** ( $C_{87}H_{135}Al_3B_3LuN_6$ ,  $M_r = 1553.35 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert aus einer Toluol-Pentan-Mischung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 10.2852(2)$ ,  $b = 23.0503(4)$ ,  $c = 40.8693(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.5930(10)^\circ$ ,  $V = 9670.1(3) \text{ \AA}^3$ , und  $d_{\text{ber}} = 1.067 \text{ g cm}^{-3}$  für  $Z = 4$ . Die Daten wurden bei  $173(2) \text{ K}$  auf einem Bruker-APEXII-System aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung von 28387 (gesamt) und 26431 ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) Reflexen bis auf  $R1 = 0.0472$  und  $wR2 = 0.1065$  verfeinert. Verbindung **4** ( $C_{87}H_{135}Al_3B_3YN_6$ ,  $M_r = 1467.32 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert aus einer Toluol-Pentan-Mischung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 10.36(3)$ ,  $b = 23.22(7)$ ,  $c = 41.82(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.49(4)^\circ$ . Wegen der schlechten Kristallqualität wurde die Messung nicht vervollständigt, und die Daten sind folglich nicht hinterlegt. Die Kristalle der Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5** sind alle farblos. CCDC-865456 (**2**), -865457 (**3**) und -865458 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [17] J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950–951.
- [18] P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266–1274.
- [19] Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, H. Zhu, C. Schulzke, K. Starke, M. Baldus, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7234–7236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7072–7074.
- [20] a) M. F. Hawthorne, D. A. T. Young, G. R. Willey, M. R. Churchill, A. H. Reis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6663–6664; b) W. S. Rees, D. M. Schubert, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5367–5368; c) M. A. Bandman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2399–2400; d) D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, *9*, 2046–2061.
- [21] M. R. Churchill, A. H. Reis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1314–1317.
- [22] T. D. Getman, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3440–3442.
- [23] J.-D. Lee, S.-K. Kim, T.-J. Kim, W.-S. Han, Y.-J. Lee, D.-H. Yoo, M. Cheong, J. Ko, S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9904–9917.
- [24] a) R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121–3126; b) S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 16–17; c) J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.* **1971**, 911–912.
- [25] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3187–3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3126–3130.
- [26] H. M. Dietrich, C. Meermann, K. W. Tornroos, R. Anwander, *Organometallics* **2006**, *25*, 4316–4321.
- [27] a) A. Fischbach, R. Anwander, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 155–284; b) M. Zimmermann, R. Anwander, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194–6259.
- [28] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5084–5092.
- [29] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725–1728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641–1644.
- [30] W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4882–4885.
- [31] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021–4023.
- [32] a) M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784–8800; b) G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323–6337.