

Hoch Zinn-selektive Stille-Kupplung: Polymersynthese mit einem Stannol in der Hauptkette**

Julian Linshoeft, Evan J. Baum, Andreas Hussain, Paul J. Gates, Christian Näther und Anne Staubitz*

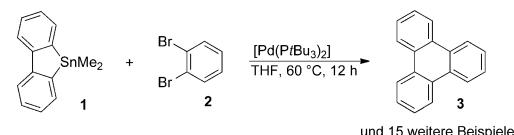
Abstract: Die Einbringung von Gruppe-14-Metallolen in halbleitende Polymere führt zu ungewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften. Polymere mit Stannol-Einheiten waren bisher jedoch nicht zugänglich. Wir berichten über eine Syntheseroute zu einem wohldefinierten stannolhaltigen Polymer, dem ersten Beispiel dieser Klasse von π -konjuguierten Polymeren. Dies wurde erreicht durch die Entwicklung doppelt funktionalisierter Stannol-Monomere und durch eine hochselektive Stille Kupplungsreaktion, welche das Zinn im Stannol unberührt lässt. Im Vergleich mit Poly(3-n-hexylthiophen) zeigt die Absorption des erhaltenen Polymers eine bemerkenswerte bathochrome Verschiebung.

Das formale Ersetzen der Methylengruppe in Cyclopentadienen durch schwerere Gruppe-14-Elemente ändert ihre elektronischen Eigenschaften dramatisch.^[1] Durch die Einbringung von Si, Ge oder Sn wird die Energie der zwei σ^* -Orbitale der exocyclischen E-R-Bindungen (mit E=Si, Ge, Sn) im Vergleich zu C-R deutlich herabgesetzt, was eine effiziente Wechselwirkung mit den π^* -Orbitalen des Dienystems ermöglicht. Dies führt zu einem deutlichen Absenken der LUMO-Niveaus im Vergleich zu Cyclopentadienen.^[1b,d,e] Daher sind diese Gruppe-14-Metallole interessante Heterocyclen für den Einbau in halbleitende Polymere: Es ist zu erwarten, dass sich diese Polymere durch niedrige Bandlücken und neuartige Ladungstransporteigenschaften auszeichnen.^[2] Sila- und Germinaluorene^[3] wurden ebenso wie Silole und Germole^[4] bereits in Polymere eingebunden, was zu deutlichen Verbesserungen bei elektronischen Bauteilen führte.^[5] Außerdem wurden Gruppe-14-Heterole auch als 1,1-verknüpfte Metallole verwendet.^[1b,6] Betrachtet man Zinn, so gibt es einige Arbeiten zu Stannafluorenens,^[7] doch die

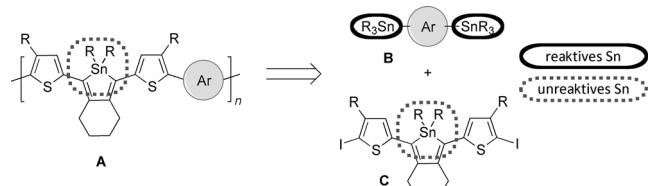
Chemie der Stannole wurde bisher deutlich weniger untersucht.^[1e,8]

Bis heute wurde kein Stannol mit reaktiven Halogenfunktionalitäten veröffentlicht, die Kreuzkupplungen ermöglichen könnten – weder direkt am Dienyrring, noch an weiteren aromatischen Substituenten an diesem Ring. Das Problem ist hierbei, dass Zinn-Heterocyclen selbst äußerst vielseitige nucleophile Verbindungen für Stille-Kreuzkupplungen darstellen. Tatsächlich könnte man Stannole als cyclische Vinyl-Zinn-Verbindungen betrachten, welche regelmäßig in Kreuzkupplungen verwendet werden.^[10] Abhängig von den Reaktionsbedingungen können diese sogar reaktiver sein als Aryl-Zinn-Verbindungen.^[11] Die kürzlich beschriebene Reaktivität der verwandten Stannafluorene verdeutlicht das Problem, reaktive Organozinn-Verbindungen in Kreuzkupplungen zu verwenden, wenn man eine Reaktion am Zinn-Zentrum verhindern möchte: In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass Stannafluorene **1** glatt mit Dibrombenzolen **2** reagieren und Triphenylene **3** in hohen Ausbeuten liefern (Schema 1).^[9,12]

Im Folgenden stellen wir die erste Nucleophil-selektive Stille-Kreuzkupplung dar, welche zwischen einer endo- und zwei exocyclischen Zinn-Funktionalitäten unterscheidet (Schema 2). Dies ermöglicht die Synthese des ersten wohldefinierten nichtanellierten stannolhaltigen Polymers des Typs **A** (Schema 2), welches eine starke bathochrome Verschiebung im Vergleich zum verwandten Poly(3-n-hexylthiophen) (P3HT) zeigt. Um ein Monomer des Typs **C** zu synthetisieren, mussten zwei zentrale Herausforderungen be-



Schema 1. Die Reaktion zwischen Stannafluorenen **1** und Dielectrophilen **2** kann zu den Kreuzkupplungsprodukten **3** führen (in diesem Beispiel isoliert in 87% Ausbeute).^[9]



Schema 2. Zinn-selektive Kreuzkupplungen ermöglichen die Synthese von stannolhaltigen Polymeren.

[*] J. Linshoeft, E. J. Baum, A. Hussain, Prof. Dr. A. Staubitz
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Universität Kiel
24098 Kiel (Deutschland)

E-Mail: astaubitz@oc.uni-kiel.de

Prof. Dr. C. Näther
Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel
24098 Kiel (Deutschland)

Dr. P. J. Gates
School of Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

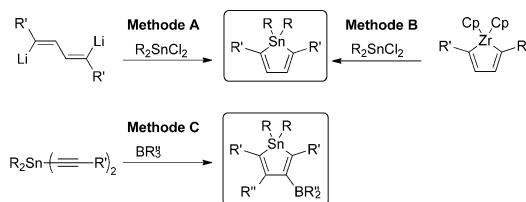
[**] J.L. dankt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für ein Promotionsstipendium. E.J.B. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein RISE-Stipendium. Wir danken Dr. Franz J. Mayer von Bruker Daltonik GmbH für die Messung des MALDI-TOF-Spektrums unseres Polymers **TStTT**.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407377> zu finden.

wählt werden: Zunächst musste eine Syntheseroute entwickelt werden, welche die Herstellung eines Stannol-Monomers mit elektrophilen funktionellen Gruppen (Bromide oder Iodide) am Kohlenstoffgerüst für eine spätere Polymerisation ermöglicht. Weiterhin musste das Zinn-Zentrum im Heterocyclus geschützt werden, sodass es unter Polymerisationsbedingungen stabil bleibt. Eine Realisierung stellen wir uns hierbei durch ein kinetisch desaktiviertes Zinn-Zentrum im Stannol-Monomer vor.

Die Reaktivitäten und Funktionalisierungsmöglichkeiten der Stannole sind nahezu komplett unerforscht. Insbesondere sind keine Arbeiten über mit Bromid/Iodid funktionalisierte Stannole bekannt. Dies bezieht sich nicht nur auf Bromid/Iodid-Substituenten direkt am Ring, sondern es wurden ebenfalls keine Stannole synthetisiert, welche bromierte/iodierte Arylsubstituenten aufweisen.

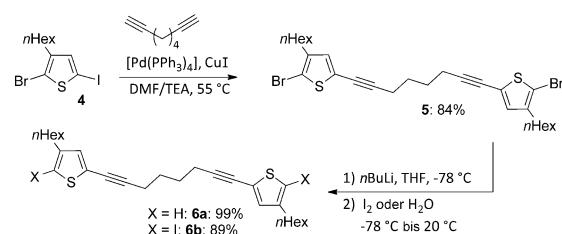
Es gibt drei etablierte Methoden für die Herstellung von Stannolen: Im Allgemeinen können sie durch die In-situ-Synthese eines dilithiierten Butadiens erhalten werden, welches man mit R_2SnCl_2 ^[8a,13] reagieren lässt (Methode A, Schema 3). Die zweite Route beinhaltet einen Zr-Sn-Aus-



Schema 3. Mögliche Synthesemethoden für Stannole.

tausch^[1e,14] von Zirconacyclopentadienen mit R_2SnCl_2 (Methode B). Eine andere Möglichkeit ist die 1,1-Carboborierung von aktivierten Zinn-Diacetylidien – auch als Wrackmeyer-Reaktion bekannt –, welche im Allgemeinen die gewünschten Stannole in hohen Ausbeuten liefert (Methode C).^[15]

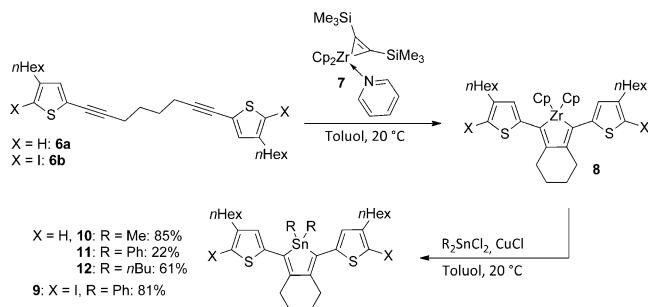
Da die Anwesenheit von Halogeniden ($R' = -Ar-X$; Schema 3) essenziell für das geplante Monomer ist, ist eine Route über ein dilithiertes Butadien aufgrund der potentiell unselektiven Halogen-Lithium-Austauschreaktionen problematisch. Obwohl Methode C eine direkte Möglichkeit für die Synthese von Stannolen (und anderen Metallocalen) darstellt,^[16] wurde sie zu diesem Zeitpunkt nicht verfolgt, da man hierbei ein Bor-Atom in 3- oder 4-Position erhalten würde. Solch unsymmetrische Monomere würden in der folgenden Polykondensation wahrscheinlich zu regioirregulären Polymeren führen. Daher wurde ein Zirconacyclopentadien als Stannol-Vorstufe ausgewählt, flankiert von zwei Halogenid-substituierten 3-n-Hexylthiophenen. Für diese Route wurde das Octadiin-verknüpfte Bis(thiophen) 5 in einer elektrophil selektiven Sonogashira-Kreuzkupplung hergestellt, ohne dass Produkte unselektiver Kreuzkupplungen mit dem Bromid festgestellt werden konnten (Schema 4). Bromid-Lithium-Austausch und anschließende Reaktion mit Wasser oder Iod bei $-78^{\circ}C$ führte zu den protonierten bzw. iodierten Spezies **6a** und **6b**. Der Bromid-Iodid-Austausch wurde aufgrund der höheren Reaktivität von Iodiden in Kreuzkupplungen



Schema 4. Synthese des Thiophen-flankierten Octadiins 6.

durchgeführt,^[17] wodurch eine spätere Polymerisation erleichtert wird.

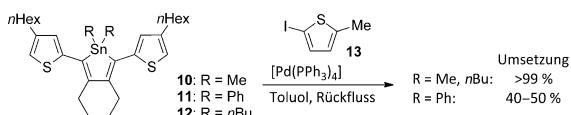
Das gebräuchliche Reagens für die Synthese von Zirconacyclopentadienen aus Diinen ist das in situ hergestellte Negishi-Reagens.^[18] Allerdings ist dieses hochreaktive Reagens problematisch bei Halogenid-funktionalisierten Verbindungen, da es auch C-X-Insertionen eingeht.^[19] Ein deutlich milderes Reagens ist Rosenthal's Zirconocen,^[20] das für ein Bromid-funktionalisiertes Zirconacyclopentadien verwendet wurde.^[4a] Deshalb wurde Rosenthal's Zirconocen **7** in einer Reaktion mit **6** in Toluol bei $20^{\circ}C$ für 18 h eingesetzt, wobei eine dunkelrote Lösung entstand (Schema 5). Kupfer-



Schema 5. Synthese diverser Stannole über eine Zirconacyclopentadien-Eintopfreaktion.

chlorid fördert den Zr-Sn-Austausch nicht nur in THF,^[14a-c] sondern auch in Toluol, wodurch es möglich wird, die Reaktion als Eintopfreaktion durchzuführen: Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Zirconacyclopentadien **8** wurde bei $20^{\circ}C$ innerhalb von 3 h direkt in das entsprechende Stannol, unter Verwendung von R_2SnCl_2 (mit $R = Me, nBu, Ph$) mit katalytischen Mengen an Kupferchlorid, überführt. Die Reaktion ging in allen Fällen mit einem deutlichen Farbwechsel vom dunklen **8** zu den hellorangen Stannolen einher. Für die Isolierung von **10** und **12**, die mittels Säulen-chromatographie durchgeführt wurden, war es notwendig, das Kieselgel mit Triethylamin zu behandeln, um eine Zersetzung der Stannole zu verhindern. Dies war ein erstes Anzeichen für die geringe Stabilität von **10** und **12** im Vergleich zu dem phenylsubstituierten Stannol **11**, das keinerlei Zersetzung auf Kieselgel zeigte. Zunächst wurden Stannole ohne Halogenide, aber mit verschiedenen großen Substituenten am Zinn-Atom hergestellt ($R = Me, nBu, Ph, \mathbf{10-12}$). Damit wurde die Stabilität der Stannole unter Kreuzkupplungsbedingungen, wie sie später für eine Polymerisation verwendet würden, untersucht.

Die Stabilitäten der Stannole (**10–12**) wurden untersucht, indem Reaktionen mit 2-Iodthiophen **13** unter gewöhnlichen Kreuzkupplungsbedingungen^[21] durchgeführt wurden (Schema 6). Im Fall von R = Me und R = nBu (**10** und **12**)



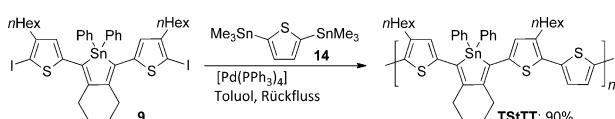
Schema 6. Untersuchung der Stabilitäten der Stannole **10**, **11** und **12** unter Kreuzkupplungs-/Polymerisationsbedingungen.

wurden > 99 % der Ausgangsverbindung umgesetzt, aber das Reaktionsgemisch war sehr komplex und die Stannole wurden vollständig zersetzt.^[22] Das phenylsubstituierte Stannol **11** zeigte unter Kreuzkupplungsbedingungen jedoch eine deutlich höhere Stabilität mit einer Umsetzung von 40 bis 50 %. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass die Verwendung von phenylsubstituierten Stannolen allgemein eine deutlich höhere Stabilität bieten sollte.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein iodiertes Stannol **9**, das Phenylgruppen am Zinn trägt, in einer Ausbeute von 81 % hergestellt und vollständig charakterisiert (Schema 5). Die ermittelten $^{\text{J}}(\text{Sn}, \text{C}^{13})$ -Werte stützen die Zuordnung der Kohlenstoffsignale, und die Kopplungskonstanten sind denen von Hexaphenylstannol ähnlich (siehe die Hintergrundinformationen).^[23] Die Molekülgometrie von **9** wurde mittels Röntgenkristallographie ermittelt (Abbildung 1): Der Stannolring ist nahezu planar, wobei die beiden

gleicht man diesen endocyclischen Winkel mit den Werten von anderen Gruppe-14-Metallolen, so wird er größer von Stannolen zu Germolen zu Silolen, was den Einfluss des großen Atomradius und der langen Kohlenstoff-Zinn-Bindung zeigt.^[1e] Die Sn1-C8- und Sn1-C1-Bindungen sind wie erwartet deutlich länger als die C-C-Bindungen des Stannols. Die C-C-Bindungsalternierung des 1,3-Dienylrestes ist vergleichbar mit den Werten eines anderen thiophensubstituierten Stannols,^[1e] aber sie ist weniger stark ausgeprägt als bei anderen berichteten Molekülstrukturen ohne an das Stannol gebundene Thiophene.^[16c, 23, 24] Dies ist möglicherweise auf eine verbesserte Konjugation zurückzuführen. Die beiden Thiophenringe sind antikoplanar zu dem zentralen Stannolring ausgerichtet, mit Diederwinkeln von 178.04° (C7-C8-C21-C22) und 177.77° (C2-C1-C11-C12). Diese hohe Planarität des Moleküls sollte eine effiziente Konjugation sicherstellen, was ein wichtiger Faktor für halbleitende Polymere ist. Die sperrigen Phenylgruppen stören diese Planarität nicht, wodurch sie zu guten Kandidaten als stabilisierende Substituenten für Stannole werden.

Nachdem das Problem, ein halogenidsubstituiertes Stannol zu synthetisieren und einen angemessenen Substituenten mit ausreichender Stabilität für das Zinn zu finden, gelöst werden konnte, wurde die Polymerisation mittels Stille-Kreuzkupplung zwischen **9** und dem doppelt stannylierten Thiophen **14** durchgeführt (Schema 7). Die Reaktionsmi-



Schema 7. Kreuzkupplung zwischen **9** und **14**, welche das Polymer **TStTT** ($M_w = 17.0$ kDa, PDI = 2.5) in 90 % Ausbeute ergibt.

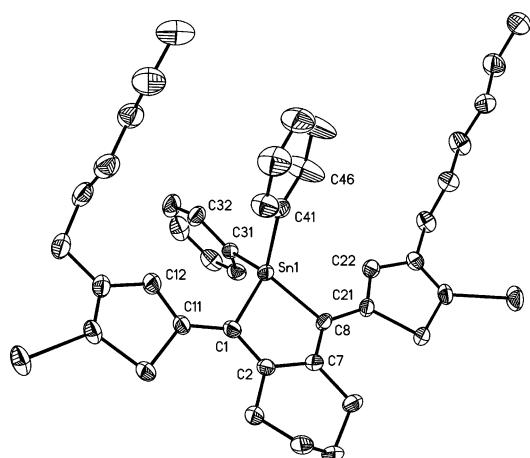


Abbildung 1. ORTEP-Zeichnung von **9** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome und zwei ungeordnete C-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Sn1-C8 2.1328(3), Sn1-C1 2.1385(4), C1-C2 1.3724(5), C2-C7 1.4882(5), C7-C8 1.3675(5).

Phenylringe mit Torsionswinkeln von 85.98° (C32-C31-Sn1-C1) und 83.11° (C46-C41-Sn1-C8) aus dieser Ebene herausgedreht sind. Der kleinste Winkel der stark verzerrten tetraedrischen Umgebung des Zinn-Atoms ist 83.85° (C1-Sn1-C8), vergleichbar mit anderen berichteten Werten.^[1e, 16c, 23] Ver-

schung wurde unter Verwendung von 5 Mol-% [Pd(PPh₃)₄] als Katalysator in Toluol zum Rückfluss erhitzt. Dabei wurde ein dunkelviolettes Polymer in 90 % Ausbeute nach Aufreinigung per Fällung erhalten. ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie und MALDI-MS deuten darauf hin, dass die Reaktion komplett Zinn-selektiv war, ohne dass eine nennenswerte Zersetzung der Stannole beobachtet werden konnte: Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Monomers **9** zeigte ein Signal bei –79.9 ppm, welches geringfügig zu –81.1 ppm im Polymer **TStTT** verschoben wurde, und es wurde kein zusätzliches Signal beobachtet. MALDI-MS Analyse zeigte eine Massendifferenz von 792.2 Da zwischen den entsprechenden Peaks, was der Masse der erwarteten Wiederholungseinheit entspricht.^[25]

Das Polymer zeigte eine gute Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln (CHCl₃, CH₂Cl₂, Chlorbenzol, Toluol, THF) bei 20 °C. Das Zahlen- und Massenmittel der Molmasse wurde per Gelpermeationschromatographie (GPC) zu $M_n = 6.8$ kDa und $M_w = 17.0$ kDa bestimmt (kalibriert mit Polystyrol-Standards), was einen PDI von 2.5 ergibt. Da die Kettenlänge bei über Stufenwachstumsreaktionen hergestellten Polymeren sehr empfindlich auf unerwünschte Nebenreaktionen reagiert, unterstreicht das relativ hohe Molekulargewicht die extrem ausgeprägte Nucleophil-Selektivität der Reaktion. Das Polymer war thermisch stabil bis 300 °C

und nicht komplett röntgenamorph, was etwas ungewöhnlich für ein phenylhaltiges Polymer ist.^[25]

UV/Vis-Spektren (für Lumineszenzspektren: siehe die Hintergrundinformationen) vom Polymer **TStTT** wurden in Chloroform gemessen und mit solchen vom Monomer **9** verglichen (Abbildung 2). Das Polymer **TStTT** zeigt eine breite

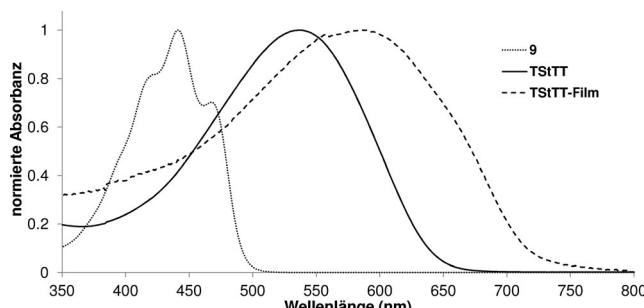


Abbildung 2. Absorptionsspektrum von **9** und **TStTT** in Chloroform und als Film.

Absorption in Lösung mit $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$. Dieser Wert stellt eine deutliche bathochrome Verschiebung im Vergleich zu $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ des Monomers **9** und $\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$ von üblichem rrP3AT (regioreguläres Poly(3-alkylthiophen)) dar,^[26] was die erhöhte Konjugationslänge von **TStTT** im Vergleich zum Monomer und den starken Einfluss des Zinn-Atoms auf die Absorption widerspiegelt. Ein Film von **TStTT** konnte durch Schleuderbeschichtung erhalten werden, was zu einer breiteren Absorption und einer eindeutigen Rotverschiebung von 49 nm ($\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$) im Vergleich zum Spektrum in der Lösung führte. Dies resultiert in einer Bandlücke von E_g (Film, **TStTT**) = 1.7 eV. Diese kleine Bandlücke zeigt die hervorragende Eignung von Stannolen für halbleitende Polymere.

Zusammenfassend haben wir eine Syntheseroute zu einem Stannol-Monomer mit peripheren Iodid-Funktionalitäten (**9**) entwickelt. Diese Verbindung ist das erste Stannol, welches Nucleophil-selektive Kreuzkupplungen in der exocyclischen Position ermöglicht, wobei das Stannol intakt bleibt. Mit unserer Methode wurde eine neue Klasse von wohldefinierten Polymeren mit kleiner Bandlücke erhalten, die nichtanellierte Stannole enthalten. Zukünftige Arbeiten werden die Erforschung der photophysikalischen Eigenschaften von Stannolpolymeren in elektronischen Bauteilen beinhalten. Außerdem sind weitere Funktionalisierungen der Stannolmonomere und regioreguläre Polymerisationsmethoden von unsymmetrischen Monomeren von hohem Interesse. In diesem Zusammenhang wird Methode C untersucht werden, welche zu einer Borylgruppe am Stannol führt, die weitere Kreuzkupplungen ermöglichen kann.

Eingegangen am 18. Juli 2014
Online veröffentlicht am 24. September 2014

Stichwörter: Halbleitende Polymere · Hauptgruppenelemente · Kreuzkupplungen · Stannane · Stannole

- [1] a) E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265–282; b) M. Hissler, P. W. Dyer, R. Réau, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1–44; c) J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215–263; d) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327–2334; e) S. Yamaguchi, Y. Itami, K. Tamao, *Organometallics* **1998**, *17*, 4910–4916.
- [2] Es existiert ein vereinzelter Bericht über ein Oligomer mit Stannoleinheiten, welches über eine polymeranaloge Reaktion hergestellt wurde. Allerdings war das Oligomer in diesem Fall kurz ($M_w < 3 \text{ kDa}$) und strukturell undefiniert, und anhand der präsentierten Daten blieb unklar, wieviele Stannoleinheiten in das Polymer eingebracht wurden: W.-M. Zhou, I. Tomita, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, *19*, 113–117.
- [3] Zum Beispiel: a) H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034–9035; b) G. Lu, H. Usta, C. Risko, L. Wang, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7670–7685; c) K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7662–7663; d) Y. Zou, D. Gendron, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6361–6365; e) N. Allard, R. d. B. Aich, D. Gendron, P.-L. T. Boudreault, C. Tessier, S. Alem, S.-C. Tse, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328–2333.
- [4] a) B. L. Lucht, M. A. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 3469–3475; b) S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, Y. Itami, T. Goto, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10420–10421; c) W.-M. Zhou, I. Tomita, *Polym. Bull.* **2008**, *61*, 603–609; d) J. Chen, Y. Cao, B. Z. Tang, in *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, Wiley, Hoboken, **2010**, S. 191–204; e) K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiozaki, Y. Nakagawa, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5867–5869; f) K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11715–11722; g) K. Tamao, S. Yamaguchi, Y. Ito, Y. Matsuzaki, T. Yamabe, M. Fukushima, S. Mori, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8668–8675.
- [5] a) M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.-J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 367–370; b) H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 371–375; c) E. Wang, C. Li, Y. Mo, Y. Zhang, G. Ma, W. Shi, J. Peng, W. Yang, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4133–4140; d) H. Xiao, B. Leng, H. Tian, *Polymer* **2005**, *46*, 5707–5713; e) C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, F. So, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 115–120; f) C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10062–10065.
- [6] a) H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, K. Oka, X. Yonghua, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2935–2936; b) R. Haga, M. Saito, M. Yoshioka, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4068–4073; c) S. J. Toal, H. Sohn, L. N. Zakarov, W. S. Kassel, J. A. Golen, A. L. Rheingold, W. C. Troglar, *Organometallics* **2005**, *24*, 3081–3087.
- [7] Beispiele für wegweisende Veröffentlichungen: a) I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7573–7576; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7709–7712; b) M. Saito, M. Shimosawa, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 940–941; c) K. Geramita, J. McBee, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 820–829; d) P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.
- [8] a) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3750–3755; b) J. Krause, K.-J. Haack, K.-R. Pörschke, B. Gabor, R. Goddard, C. Pluta, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 804–821; c) M. Saito, T. Kuwabara, C. Kambayashi, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 700–701; d) B. Wrackmeyer, P. Thoma, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1469–1476; e) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6553–6556; *Angew.*

- Chem.* **2005**, *117*, 6711–6714; f) B. Wrackmeyer, G. Kehr, S. Willbold, S. Ali, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 125–133; g) B. Wrackmeyer, K. H. von Locquenghien, S. Kundler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 289–295.
- [9] Siehe Lit. [7a].
- [10] a) A. F. Little, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411–2413; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2568–2570; b) W. Su, S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1421–1424; c) D. R. McKean, G. Parrinello, A. F. Renaldo, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 422–424.
- [11] a) A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478–5486; b) A. Kamimura, M. So, S. Ishikawa, H. Uno, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1402–1405.
- [12] B. Kumar, C. E. Strasser, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 311–316.
- [13] a) A. J. Ashe III, S. Mahmoud, *Organometallics* **1988**, *7*, 1878–1880; b) M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, *Heterocycles* **2009**, *78*, 657–668; c) E. H. Braye, W. Huebel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406–4413.
- [14] a) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2958; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2999–3002; b) Y. Ura, Y. Li, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, M. Kotora, T. Takahashi, *Heterocycles* **2000**, *52*, 1171–1189; c) Y. Ura, L. Yanzhong, X. Zhenfeng, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2787–2790; d) S. Kim, K. H. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3725–3728; e) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310–2312.
- [15] Wichtige Übersichten zu diesem Thema: a) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125–156; b) B. Wrackmeyer, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 188–208; c) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1839–1850.
- [16] a) B. Wrackmeyer, P. Thoma, S. Marx, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2103–2112; b) B. Wrackmeyer, P. Thoma, S. Marx, G. Glatz, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1205–1213; c) B. Wrackmeyer, U. Klaus, W. Milius, E. Klaus, T. Schaller, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 235–242; d) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 331–342; e) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 213–221.
- [17] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [18] E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336–3346.
- [19] C. F. Harris, D. Ravindranathan, S. Huo, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5389–5392.
- [20] a) J. R. Nitschke, S. Zürcher, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10345–10352; b) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77–83.
- [21] C. Lin, T. Endo, M. Takase, M. Iyoda, T. Nishinaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11339–11350.
- [22] Es war nicht möglich, die gebildeten Produkte zu identifizieren.
- [23] J. Ferman, J. P. Kakareka, W. T. Klooster, J. L. Mullin, J. Quattrucci, J. S. Ricci, H. J. Tracy, W. J. Vining, S. Wallace, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2464–2472.
- [24] T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, M. Minoura, R. H. Herber, M. Saito, *Organometallics* **2014**, *33*, 2910–2913.
- [25] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [26] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233–244.