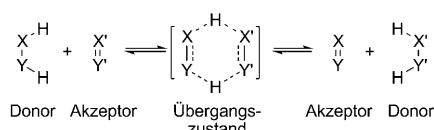


Transferhydrierungen von Iminen mit Borazan: eine konzertierte doppelte Wasserstoff-Übertragungsreaktion?**

Xianghua Yang, Lili Zhao, Thomas Fox, Zhi-Xiang Wang und Heinz Berke*

Borazan ($\text{H}_3\text{N-BH}_3$, AB) wurde wegen seiner theoretisch sehr hohen Speicherkapazität (19.6 Gew.-% H) als potenzielles Material für die chemische Wasserstoffspeicherung in Betracht gezogen und hat in dieser Hinsicht großes Forschungsinteresse geweckt.^[1] Dehydrierungen von AB gelangen thermisch oder durch Übergangsmetallkatalyse.^[2] AB ist ein stark polares Molekül, und wir vermuteten, dass eine direkte Dehydrierung mit Molekülen von ähnlichem polarem Charakter durch die wenig erforschte doppelte H-Übertragung möglich sein sollte (Schema 1).



Schema 1. Doppelte H-Übertragung als Elementarprozess. X, Y, X' und Y' sind Hauptgruppen- oder Übergangsmetallfragmente.

In bestimmten Fällen von mehrstufigen, Übergangsmetall-katalysierten Transferhydrierungen^[3,4] mit getrennten Hydrierungs- und Dehydrierungsschritten ist die doppelte H-Übertragung der wesentliche Schritt. Im Unterschied zu diesen Katalysen ist die „wahre“ doppelte H-Übertragung eine Alles-in-Einem-Transferhydrierung mit konzertierten Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen, die in einem Elementarschritt zusammenfallen.

Derartige Elementarprozesse der doppelten H-Übertragung sind bislang selten. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen lassen auch aus grundsätzlichen Erwägungen heraus vermuten, dass der prototypische homopolare H_2 -Austausch zwischen Ethan und Ethen gemäß Schema 1 erlaubt sein sollte.^[3,5] Diese Reaktion ist zwar prinzipiell ein

symmetrieerlaubter, konzertierte (4+2)-Prozess, hat allerdings laut Rechnungen eine sehr hohe Aktivierungsbarriere, die ihrer Verwirklichung im Wege steht. Für polare Reaktanten würde man weit niedrigere Barrieren erwarten. So wird beispielsweise angenommen, dass die Aluminiumkomplex-katalysierte Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion^[6] von Carbonylsubstraten zu Alkoholen diesem Reaktionsverlauf folgt. In der Tat kann sie bei Raumtemperatur durchgeführt werden.^[7] Die mechanistisch verwandten Reduktionen von Olefinen und Acetylenen mit Diiminen verlaufen sogar unterhalb der Raumtemperatur.^[8] Die Ru- oder Ir-katalysierten schrittweisen Transferhydrierungen bieten ausgezeichnete Möglichkeiten für die Herstellung von primären und sekundären Aminen.^[9] Darüber hinaus sind Noyori- und Shvo-Transferhydrierungen in der organischen Chemie weit verbreitet.^[10] Man geht davon aus, dass all diese Katalysereaktionen in ihrem essenziellen H_2 -Transferschritt als „differenziale Aktivierungsprozesse“ mit doppelter H-Übertragung ablaufen. In früheren Studien konnte auch gezeigt werden, dass schrittweise Hydrierungen von Olefinen mit AB und Dimethylaminboran als polarem Wasserstoffdonor in Gegenwart von Rheniumkatalysatoren beschleunigt werden.^[11] Wir haben hier nun die direkte Reaktion von Iminen mit AB untersucht, um den vermuteten Mechanismus mit konzertierte doppelte H-Übertragung sicherzustellen.

N-Benzylidenanilin (**1a**), die einfachste aromatische Schiff-Base, wurde als Referenzverbindung für die Reaktion mit AB gewählt. Um den Zerfall des AB-Lewis-Paars zu verhindern, wurde bei Temperaturen unterhalb von 60 °C und mit Konzentrationen unter 0.2 M gearbeitet.^[12] Für die Reaktion von **1a** mit AB wurden bei 60 °C gute Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt (Tabelle 1, Nr. 1, 5 und 6). Es zeigte sich, dass die Transferhydrierung auch bei Raumtemperatur abläuft, wenn auch entsprechend langsamer (Tabelle 1, Nr. 4). Bei Raumtemperatur konnte praktisch keine thermische Dehydrierung von AB festgestellt werden, sodass eine Reaktionsweise mit Dehydrierung von AB und nachfolgender Hydrierung des Imins ausgeschlossen wurde. Mit fortschreitender Transferhydrierung wurden allerdings Spuren von H_2 festgestellt. Diese Nebenreaktion wurde als Indiz für das Auftreten von $[\text{H}_2\text{BNH}_2]$ gewertet, von dem man annimmt, dass es die Dehydrierung von AB katalysiert.^[13,14] Im gegebenen Fall war allerdings von einer nur geringfügigen Wettbewerbsreaktion auszugehen, weil ein Äquivalent AB zwei Äquivalente **1a** hydriert kann und die Reaktion bei ausreichender Zeit nahezu quantitativ verläuft (Tabelle 1, Nr. 6). Wir testeten unter diesen Bedingungen auch die Stabilität von AB gegen Zerfall anhand eines Austauschexperiments zwischen AB und seinem doppelt deuterierten Isotopologen A(D)B(D). Wegen des Ausbleibens einer Reakti-

[*] X. Yang, Dr. T. Fox, Prof. Dr. H. Berke
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-635-6802
E-Mail: hberke@aci.uzh.ch

L. Zhao, Prof. Dr. Z.-X. Wang
Hochschule für Chemie und Chemie-Ingenieurwesen
Graduiertenuniversität der Chinesischen Akademie
der Wissenschaften (China)

[**] Diese Arbeit wurde finanziell vom Schweizerischen Nationalfonds für Wissenschaft und von der Universität Zürich unterstützt. Die DFT-Rechnungen wurden von der Chinesischen Akademie der Wissenschaften unterstützt. Wir danken Prof. R. Tom Baker (CCRI, Ottawa) für die fruchtbaren Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906302> zu finden.

Tabelle 1: Reaktionen von AB mit Iminen in THF.^[a]

Nr.	R/R' von Imin oder Amin	T [°C]	t	Ausb. [%] ^[b]
1		60	7 h	99 (> 99) ^[c]
2		50	14 h	(> 99)
3		40	2 d	(> 99)
4	1a/b: Ph/Ph	RT	5 d	(84 ^[d])
5 ^[e]		60	3 h	(> 99)
6 ^[f]		60	24 h	(93 ^[g])
7	2a/b: Ph/Bn^[h]	60	3 d	99 (> 99)
8	3a/b: Ph/tBu	60	4 d	45 (46)
9	4a/b: Cy/tBu	60	3 d	97 (99)
10	5a/b: Ph/CHPh₂	60	1 d	99 (> 99)
11	6a/b: Ph₂/H	60	14 h	98 (> 99)
12	7a/b: p-MeOC₆H₄/Ph	60	8 h	99 (> 99)
13	8a/b: p-ClC₆H₄/Ph	60	5 h	99 (> 99)
14	9a/b: p-O₂NC₆H₄/Ph	60	3 h	99 (> 99)
15	10a/b: Ph/p-C₆H₄OMe	60	1 d	99 (> 99)
16	11a/b: Ph/p-C₆H₄Cl	60	4 h	99 (> 99)
17	12a/b: Ph/p-C₆H₄NO₂	60	0.5 h	99 (> 99)
18	13a/b: p-ClC₆H₄/p-C₆H₄OMe	60	20 h	98 (> 99)
19	14a/b: p-ClC₆H₄/p-ClC₆H₄	60	4 h	99 (> 99)
20	15a/b: p-MeOC₆H₄/p-C₆H₄Cl	60	5 h	99 (> 99)
21	16a/b: p-C₆H₄OMe/p-C₆H₄OMe	60	20 h	99 (> 99)

[a] 0.1 mmol AB reagiert mit 0.1 mmol Imin, falls nicht anders vermerkt.
 [b] GC-MS-Ausbeuten und in Klammern NMR-Ausbeuten basieren auf der Imin-Einwaage. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt: 92%. [d] 100% bei langerer Reaktionszeit. [e] 0.2 mmol AB. [f] 0.2 mmol **1a**. [g] Bessere Ergebnisse können mit längeren Reaktionszeiten erzielt werden. [h] Bn = Benzyl.

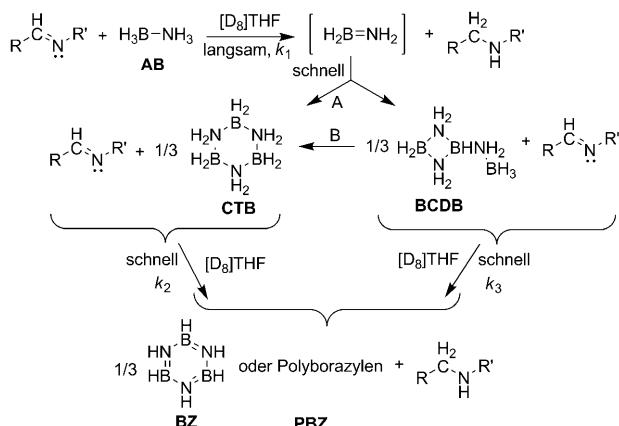
on nach mehreren Stunden bei 60 °C oder nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur ist eine Transferhydrierung unter Lewis-Säure- (BH_3) oder Lewis-Base-Vermittlung (NH_3) auszuschließen.

Nach diesen ersten Tests mit **1a** wurde eine größere Auswahl von Iminen unter verschiedenen Bedingungen gemäß Tabelle 1 (Nr. 7–21) untersucht. Die Reaktionszeiten *p*-substituierter *N*-Benzylidenaniline lagen zwischen 0.5 h und mehreren Tagen. Alkylimine reagierten weitaus langsamer (Tabelle 1, Nr. 7–10), insbesondere *N*-*tert*-Butylbenzylimin (Tabelle 1, Nr. 8). Wie wir später sehen werden, ist dieses Verhalten eher auf die Elektronendonor- als auf die stereochemische Eigenschaft der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen.

Obwohl die Imine einheitlich zu Aminen umgesetzt wurden, handelte es sich bei den Dehydrierungsprodukten von AB um ein Gemisch. Gemäß den ^{11}B -NMR-Spektren (siehe Hintergrundinformationen) wurde AB in *B*-(Cycloborazanyl)aminoborhydrid (BCDB), Borazin (BZ), Polyborazyle (PBZ) und Cyclotriborazan (CTB) überführt. Nach langen Reaktionszeiten (2 Tage bei 60 °C mit 0.1 mmol AB und 0.5 mmol **1a**) sind sowohl BCDB als auch CTB vollständig verschwunden, ein Hinweis darauf, dass sie als Zwischenprodukte auf dem Weg von AB nach BZ und PBZ auftreten.

Andere mögliche Produkte wie $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$ und Cyclodiborazan wurden auch bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Der Verlauf der Reaktion von AB mit **1a** wurde zudem anhand der borhaltigen Produkte verfolgt. Zunächst wurden BZ und CTB mit **1a** zur Reaktion gebracht. Während

BZ sich als stabil gegen **1a** erwies, reagierte hydriertes CTB mit **1a** viel schneller als AB, und das Dehydrierungsprodukt war fast ausschließlich BZ. Obwohl im ^{11}B -NMR-Spektrum eindeutig identifiziert, konnten die borhaltigen Produkte nicht abgetrennt werden. In Einklang mit früheren Erkenntnissen aus anderen AB-Dehydrierungen zeugt das Auftreten von CTB und BCDB vom primären Entstehen des intermedien und sehr reaktiven $[\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2]$, das in der Folge schnell zerfällt. Offen bleibt die Frage, ob CTB entweder durch direkte Cyclisierung von $[\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2]$ (Schema 2, Weg A) oder über Isomerisierung von BCDB (Schema 2, Weg B) gebildet wurde.^[12, 14]

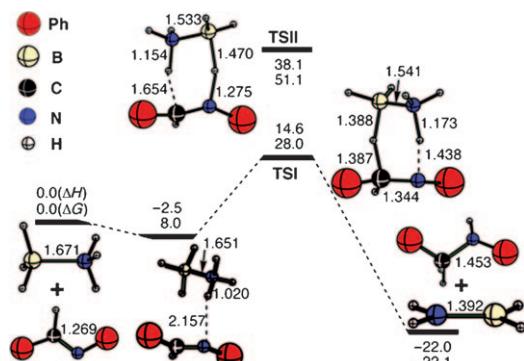
**Schema 2.** Möglicher Verlauf der Reaktion von AB mit Iminen.

Gemäß Schema 2 kann die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme doppelter H-Übertragungsschritte von AB zu BZ und PBZ mit k_1 , k_2 und k_3 beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 wurden mit einem Überschuss an **1a** in Reaktionen mit AB bzw. CTB unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung ermittelt. Weil BCDB nicht in Reinform hergestellt werden konnte, war die Bestimmung von k_3 nicht möglich. Wir gingen von der Annahme aus, dass BCDB ein mit CTB vergleichbarer Wasserstoffdonor ist und daher die Geschwindigkeit seiner Reaktion mit **1a** nahe am Wert von k_2 liegt. In getrennten Experimenten und unter vergleichbaren Bedingungen erwies sich k_2 als sechsmal größer als k_1 , wodurch k_1 geschwindigkeitsbestimmend für die AB-Dehydrierung wird. In Kombination mit dem kinetisch „stillen“ Verbrauch von **1a** durch die Reaktion mit CTB und BCDB ist die Reaktionsordnung bezüglich **1a** $1/2$ und 1 bezüglich AB, wie mit Kinetikexperimenten bestätigt werden konnte (siehe Hintergrundinformationen).

Diese Fakten sind in Einklang mit einem Mechanismus, in dem die Schritte mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 – k_3 zweifache H-Übertragungsschritte darstellen. Dies wirft die wichtige Frage auf, ob diese polaren Transfers konzertiert oder schrittweise ablaufen.^[3, 4] Wir haben zunächst versucht, anhand von DFT-Rechnungen mit Gaussian 03 Einblicke zu erhalten (siehe Hintergrundinformationen).^[15]

Unter Anwendung von Gaussian 03^[16] wurden quantenmechanische Rechnungen auf dem M05-2X/6-311++G**-

Niveau durchgeführt, die den doppelten H-Transfer als thermodynamisch und kinetisch plausiblen Mechanismus für die Reaktion von AB mit **1a** nahe legen (Schema 3). Zwei sechsgliedrige cyclische Übergangszustände (TSI und TSII)



Schema 3. Reaktion von AB mit Benzylidenanilin **1a** zu Aminoboran und N-Benzylanilin **1b** gemäß DFT-Rechnung. Die Bindungslängen (in Å) wurden auf dem M05-2X/6-311++G**-Niveau erhalten. ΔH und ΔG (in kcal mol^{-1}) in THF bei 298 K und 1 atm wurden mit den harmonischen Frequenzen in der Gasphase (M05-2X/6-311++G**) korrigiert.

wurden mit verschiedener AB-Orientierung relativ zur C=N-Bindung des Imins angenähert. Wie erwartet, ist der Weg über TSI mit B-H··C- und N-H··N-Transfers energetisch bei weitem gegenüber dem alternativen Übergangszustand TSII mit N-H··C- und B-H··N-Transfers bevorzugt (um ca. 24 kcal mol^{-1}). Bei TSI haben die relevanten Wasserstoffatome am Bor- und Stickstoffatom in AB entgegengesetzte Polarisierung bezüglich den angegriffenen C- bzw. N-Atomen. Unter dem Aspekt der Ladungsverteilung ist dieser Reaktionsweg von niedrigster Energie, während die entgegengesetzte Orientierung im Falle von TSII den ungünstigeren Angriff der entsprechenden Wasserstoffatome an gleich polarisierte Zentren zur Folge hätte. Zudem hilft eine anfänglich etablierte N-H··N-Wasserstoffbrücke, die richtige Orientierung für den Übergang über TSI vorzubereiten, was bei TSII nicht möglich ist. Schrittweise H-Transfermechanismen wurden ebenfalls in Betracht gezogen, unter der Annahme, dass die relative Energie des ersten H-Transfers ausschlaggebend ist.^[17] Alle diese Reaktionspfade waren nach den Rechnungen endergonisch. Die Gibbs-Energie des energetisch günstigsten lag um $44.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als die der Reaktanten (siehe Hintergrundinformationen) und somit auch oberhalb der Gibbs-Energie ($16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) des Übergangszustandes TSI, was die energetische Bevorzugung der konzertierten zweifachen Wasserstoffübertragung bestätigte. Man beachte, dass sich auch bei der doppelten Wasserstoffübertragung zwischen Ethan und Ethylen der konzertierte Reaktionsweg gemäß Rechnungen als der günstigere erwies.^[3] Der konzertierte Reaktionspfad wurde durch MP2/6-311++G**-Rechnungen nochmals bestätigt, die ähnliche Energien und Geometrien ergaben (Hintergrundinformationen, S5).

Für ein besseres Verständnis der Regioselektivität dieser Reaktion, wie sie aus den Rechnungen hervorgeht, wurden

Studien mit Deuteriummarkierung durchgeführt. Deuterierte Isotopologe von AB (BD_3NH_3 (AB(D)), BH_3ND_3 (A(D)B) und BD_3ND_3 (A(D)B(D))) wurden mit **1a** zur Reaktion gebracht. Die In-situ-¹H- und In-situ-¹³C-NMR-Spektren bestätigten die stereokontrollierten Reaktionsverläufe. Aus einer Reaktion von AB(D) mit **1b** wurde ein am C-Ende der C=N-Bindung deuteriertes Produkt erhalten, im ¹³C-NMR-Spektrum manifestiert durch ein Triplett ($J(\text{CD}) = 20 \text{ Hz}$) für die CHD-Gruppe mit der gleichen chemischen Verschiebung wie die der CH_2 -Gruppe in Benzylphenylamin **1b**. Ein Dublett im ²H-NMR-Spektrum bei $\delta = 4.23 \text{ ppm}$ ergab eine zusätzliche Bestätigung für das Vorliegen der CHD-Einheit. In einem entsprechenden Experiment mit A(D)B und dem Imin wiesen die Abwesenheit eines NH-Signals im ¹H-NMR-Spektrum und das Erscheinen eines ND-Signals im ²H-NMR-Spektrum auf die ausschließliche Bildung einer N-D-Bindung hin. Beide Resultate stützen die Bevorzugung der TSI-Geometrie in Schema 3. Im Falle von A(D)B(D) wurden sowohl die CH- als auch die N-Position des Amins vollständig deuteriert aufgefunden, wie ²H-NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte.

Zusätzlich zu diesen D-Markierungsstudien wurden die primären kinetischen Deuterium-Isotopeneffekte (DKIE) untersucht. In Anbetracht der vielfältigen Dehydrierungsprodukte von AB wurden alle Reaktionen mit In-situ-NMR-spektroskopischer Verfolgung und Bedingungen pseudoerster Ordnung bezüglich AB (0.5 mmol **1a**, 0.1 mmol AB) durchgeführt. Auf der Basis von ¹¹B-NMR-Spektren konnten die entsprechenden Umsätze gegen die Zeit aufgetragen werden und anschließend durch Simulation die Geschwindigkeitskonstanten k sowie die DKIE-Werte erhalten werden [Abbildung 1, Gl. (1)].

$$k_{\text{AB}}/k_{\text{AB(D)}} = 0.87, k_{\text{AB}}/k_{\text{A(D)B}} = 1.93, k_{\text{AB}}/k_{\text{A(D)B(D)}} = 1.39 \quad (1)$$

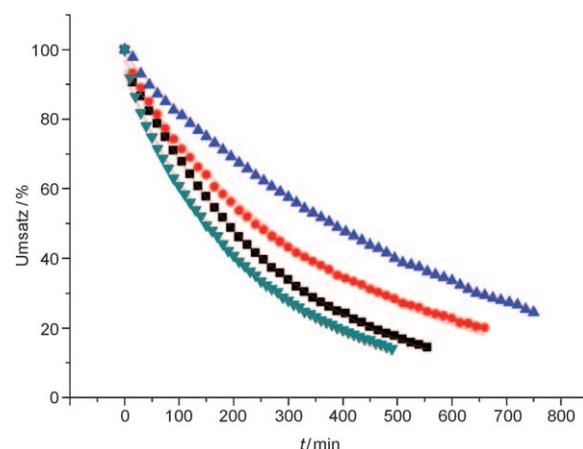


Abbildung 1. Umsätze gegen die Zeit der Reaktion von 0.5 mmol **1a** mit 0.1 mmol AB, AB(D), A(D)B oder A(D)B(D) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 60°C , basierend auf ¹¹B-NMR-spektroskopischen Messungen. 15-min-Intervalle zwischen den Messungen der AB-Intensitäten. Schwarze Quadrate: Reaktion mit AB, rote Kreise: mit A(D)B(D), grüne Dreiecke: mit AB(D), blaue Dreiecke mit A(D)B. Simulierte Geschwindigkeitskonstanten: $k_{\text{AB}} = 0.00350$, $k_{\text{AB(D)}} = 0.00404$, $k_{\text{A(D)B}} = 0.00181$, $k_{\text{A(D)B(D)}} = 0.00251$.

Für die Reaktion von **1a** mit AB(D) wurde ein inverser DKIE [Gl. (1), $\text{DKIE} = 0.87$] bestimmt, was für die Bildung einer stärkeren Bindung mit einer steileren Energiepotentialkurve mit möglicherweise späterem Übergangszustand spricht.^[18] Zusammen mit der Größe des Isotopeneffektes kann das schlüssig auf der Basis einer Übertragung des hydridischen H_B -Atoms mit einer flacheren Potentialkurve im Grundzustand erklärt werden. Für die im späten Übergangszustand gebildete H_C -Bindung wird eine steilere Potentialkurve erwartet.

Im Falle der Reaktion mit A(D)B wurde ein normaler DKIE-Wert [Gl. (1), $\text{DKIE} = 1.93$] beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass der Bruch der N-H-Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist und dass sowohl die gebrochenen als auch die neu gebildeten Bindungen annähernd die gleiche Stärke haben.^[18] Für die Reaktion von A(D)B(D) mit dem Imin, die einem doppelten Isotopeneffekt unterliegt, wurde ein DKIE-Wert beobachtet, der kleiner als derjenige von A(D)B ist [Gl. (1), $\text{DKIE} = 1.39$]. Dieser Betrag ist eine Art Mittelwert mit annähernder Auslöschung der kinetischen Effekte der zwei monodeutrierten Fälle. Die Erklärung für diese „Mittelung“ des DKIE-Wertes bei doppeltem H-Transfer ist auf quantenmechanischer Basis der einfachen DKIE noch nicht vollständig erklärt.^[19] Aufgrund der Größe der einzelnen DKIE-Werte kann man davon ausgehen, dass beide H-Transfers am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilhaben. Dies ist ein klarer Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus, weil die Geschwindigkeit im Falle eines schrittweisen Reaktionsverlaufs mindestens von einer der beiden D-Markierungen unbeeinflusst bleiben sollte.

Die Hammett-Beziehung wurde im Anschluss ebenso für die Reaktionen von AB mit den *p*-H-, *p*-OMe-, *p*-Cl- oder *p*-NO₂-substituierten *N*-Benzylidenanilinen **1a** und **7a–12a** überprüft. Die anfänglichen Geschwindigkeitskonstanten *k* wurden aus den Umsatzdiagrammen ermittelt. Eine Auftragung von $\lg k$ gegen die σ -Substituentenkonstanten^[20] (Abbildung 2) gemäß der Hammett-Gleichung ergab unter-

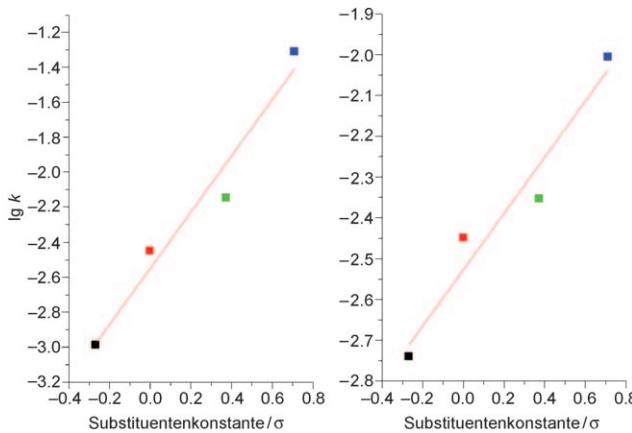


Abbildung 2. Hammett-Auftragung für die Reaktionen von 0.1 mmol AB mit 0.5 mmol *p*-substituierten Diaryliminen auf der Grundlage von kinetischen ¹¹B-NMR-Spektren in [D₈]THF bei 60 °C. Das Diagramm repräsentiert Reaktionen mit *p*-substituiertem Anilinrest ($\rho = 1.61$, links) und mit *p*-substituiertem Benzylidenrest ($\rho = 0.69$, rechts). Schwarz: *p*-OMe, rot: *p*-H, grün: *p*-Cl, blau: *p*-NO₂.

schiedliche Steigungen für Imine mit Substitution an der C-nahen oder N-nahen Phenylgruppe. Die Steigung einer Hammett-Geraden gibt die Beeinflussbarkeit der zugrunde liegenden Reaktion durch Substituenteneffekte wieder. So wurde für die Reaktionen von Iminen mit *p*-Substitution auf der N-Seite ein Wert für die Reaktionskonstante ρ von 1.61 und bei *para*-Substitution auf der C-Seite ein Wert ρ von 0.69 erhalten. Ein positiver Wert besagt, dass während der Bildung des Übergangszustandes negative Ladung akkumuliert wird, wobei $\rho > 1$ darüber hinaus bedeutet, dass die Reaktion sehr empfindlich gegen Substituenteneffekte ist.^[18,20] Die Bildung einer negativen Ladung während der Reaktion ist gleichbedeutend mit einem Anstieg der Elektronendichte im Übergangszustand, was in Einklang mit einem konzertierten Mechanismus wäre und dementsprechend für eine simultane doppelte H-Übertragung sprechen würde. Würden die zwei Wasserstoffatome nacheinander übertragen, sollten die Ladungen, die auf der B-H-C- und auf der N-H⁺-N-Seite gebildet werden, von unterschiedlichem Vorzeichen sein, und entsprechend sollte ρ dann positiv bzw. negativ werden.

Wir haben hier gezeigt, dass „metallfreie“ Transferhydrierungen von Iminen mit Borazan unter milden Bedingungen möglich sind. Auf der Grundlage von DKIE-Bestimmungen und unter Berücksichtigung der Hammett-Beziehung sowie von Ab-initio-Rechnungen wird ein konzertierter Reaktionsablauf für diese doppelten H-Übertragung vorgeschlagen. Die Anwendbarkeit dieses Reaktionstyps auf andere ungesättigte Verbindungen wird in unserer Gruppe gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 9. November 2009
Online veröffentlicht am 19. Februar 2010

Stichwörter: Borazan · Dichtefunktionalrechnungen · Wasserstofftransfer · Imine

- [1] a) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279–293; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626; c) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116–8118; d) A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3644–3648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3578–3582; e) E. Fakioğlu, Y. Yurum, T. Nejat Veziroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 1371–1376; f) W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283–1315.
- [2] a) T. He, Z. Xiong, G. Wu, H. Chu, C. Wu, T. Zhang, P. Chen, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2315–2318; b) M. E. Sloan, T. J. Clark, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2429–2435; c) D. Neiner, A. Karkamkar, J. C. Linehan, B. Arey, T. Autrey, S. M. Kauzlarich, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 1098–1103; d) S. Basu, A. Brockman, P. Gagare, Y. Zheng, P. V. Ramachandran, W. N. Delgass, J. P. Gore, *J. Power Sources* **2009**, 188, 238–243; e) P. M. Zimmerman, A. Paul, C. B. Musgrave, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5418–5433; f) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9742–9744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9600–9602; g) P. Wang, X.-D. Kang, *Dalton Trans.* **2008**, 5400–5413; h) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 746–749; i) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845; j) D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297–3299; k) M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebdon, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [3] D. J. Miller, D. M. Smith, B. Chan, M. Radom, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 777–794.
- [4] a) A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2007**, *26*, 4135–4144; b) C. Rüthardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1474–1498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1406–1430.
- [5] I. Fernández, M. A. Sierra, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1488–1491.
- [6] a) H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221–238; b) W. Ponnorf, *Angew. Chem.* **1926**, *39*, 138–143; c) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, *37*, 871–874.
- [7] E. J. Campbell, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2391–2393.
- [8] S. Siegel, G. M. Foreman, D. Johnson, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3589–3593.
- [9] a) H. Matsunaga, K. Nakanishi, M. Nakajima, T. Kunieda, T. Ishizuka, *Heterocycles* **2009**, *78*, 617–622; b) J. Canivet, G. Suess-Fink, *Green Chem.* **2007**, *9*, 391–397; c) R. Kadyrov, T. H. Riermeier, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5630–5632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472–5474; d) J. E. D. Martins, G. J. Clarkson, M. Wills, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 847–850; e) D. Gnanamgari, A. Moores, E. Rajaseelan, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2007**, *26*, 1226–1230; f) P. Roszkowski, Z. Czarnocki, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2007**, *4*, 190–200.
- [10] a) R. Noyori, T. Okhuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akuragawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856–5858; b) R. Noyori, in *Asymmetric Catalysis In Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1994**, S. 16–94, zit. Lit.; c) Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, *Organometallics* **1985**, *4*, 1459–1461; d) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400–7402; e) C. P. Casey, N. A. Strotman, S. E. Beetner, J. B. Johnson, D. C. Priebe, T. E. Vos, B. Khodavandi, I. A. Guzei, *Organometallics* **2006**, *25*, 1230–1235.
- [11] a) Y. Jiang, H. Berke, *Chem. Commun.* **2007**, 3571–3572; b) Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, C. M. Frech, H. Berke, *Organometallics* **2009**, *28*, 5493–5504.
- [12] a) W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7603–7606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493–7496; b) M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, *23*, 249–255.
- [13] P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Zhang, C. B. Musgrave, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1069–1081.
- [14] V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597–6599.
- [15] M. J. Frisch et al. Gaussian 03 Revision E.01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**. Siehe Lit. [S5] in den Hintergrundinformationen. M05-2X-Funktional: a) Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167. IEFPCM: c) J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cances, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *464*, 211–226; d) W. Sang-Aroon, V. Ruangpornvisuti, *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 1181–1188.
- [16] a) P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Zhang, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2235–2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2201–2205; b) A. Staubitz, M. Besora, J. N. Harvey, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5910–5918; c) X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1798–1799; d) J. Li, S. M. Kathmann, G. K. Schenter, M. Gutowski, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3294–3299; e) Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, *26*, 3597–3600; f) A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156; g) V. S. Nguyen, M. H. Matus, D. J. Grant, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8844–8856.
- [17] Siehe Rechnungen in den Tabellen S1 und S2 der Hintergrundinformationen sowie experimentelle Daten.
- [18] J. H. Espenson in *Chemical kinetics and reaction mechanisms*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1995**, S. 214–228.
- [19] „Single and multiple hydrogen/deuterium transfer reactions in liquids and solids“: H. H. Limbach in *Hydrogen Transfer Reactions, Vols. 1 & 2* (Hrsg.: J. T. Hynes, J. Klinman, H. H. Limbach, R. L. Schowen), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, Kap. 6, S. 135–221, zit. Lit.
- [20] a) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103; b) L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125–136.