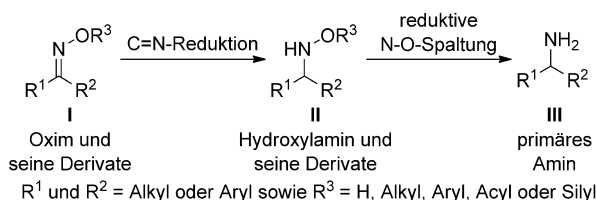


B(C₆F₅)₃-katalysierte Hydrierung von Oximethern ohne Spaltung der N-O-Bindung**

Jens Mohr und Martin Oestreich*

Abstract: Die Hydrierung von Oximen und Oximethern geht normalerweise mit der Spaltung der N-O-Bindung einher und setzt daher Amine und eben nicht Hydroxylamine frei. Die Bor-Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ katalysiert die chemoselektive Hydrierung von Oximethern bei erhöhter oder sogar Raumtemperatur unter 100 bar Wasserstoffdruck. Die Verwendung der Triisopropylsilylgruppe als Schutzgruppe erlaubt eine mühe-lose Freisetzung der Hydroxylamine.

Die katalytische Reduktion von Oximen und dessen Derivaten zur Oxidationsstufe von Hydroxylaminen ohne Spaltung der schwachen N-O-Bindung ist ein ungelöstes Problem (I→II, Schema 1). Die funktionelle Gruppe der Hydroxylamine ist gerade unter Molekülen mit biologischer Funktion



Schema 1. Reduktion von Oximen und dessen Derivaten: Anhalten auf der Oxidationsstufe des Hydroxylamins?

weit verbreitet,^[1] und ihre Herstellung aus leicht erhältlichen Oximen als Vorläufern ist wünschenswert. Eine Literaturrecherche ergab, dass die heterogene Hydrierung von Oximen vor fast einem Jahrhundert ausgearbeitet worden war.^[2] Allerdings wurde über Schwierigkeiten bei der Wiederholung dieser Arbeiten berichtet.^[3] Die homogene, Übergangsmetallkatalysierte Hydrierung von Oximen bringt üblicherweise die Desoxygenierung unter Bildung primärer Amine mit sich (I→III, Schema 1).^[4] Es existiert jedoch ein einzelnes Patent, das eine Hydrierung von Oximethern beschreibt, die beim dazugehörigen Hydroxylaminderivat anhält (I→II, Schema 1).^[5]

Der Mehrzahl an Methoden, die eine verlässliche Reduktion der funktionellen Gruppe des Oxims zu Hydroxylaminen mit oder ohne Substituent am Sauerstoffatom erlauben, beruht auf einem stöchiometrischen Einsatz von Borhydriden als Reduktionsmitteln.^[1,3,6–8] Uns erschien es daher plausibel, dass Prozesse mit katalytischer Erzeugung von Borhydriden prädestiniert sein müssten, das Problem der katalytischen Reduktion von Oximen unter Erhalt der N-O-Bindung in Angriff zu nehmen. Borhydride sind Schlüsselzwischenstufen in Reduktionsreaktionen, die von B(C₆F₅)₃ und verwandten Lewis-Säuren im Zusammenspiel mit Hydrosilanen oder Wasserstoff als Reduktionsmitteln katalysiert werden.^[9] Die Aktivierung der Si-H-Bindung wurde von Piers und Mitarbeitern nachgewiesen und erfolgreich in der katalytischen Iminreduktion eingesetzt.^[10] Der heterolytische Bruch der H-H-Bindung wird in ähnlicher Weise unter Ausnutzung der einzigartigen Reaktivität frustrierter Lewis-Paare (FLPs) bewerkstelligt,^[11] und etliche Systeme zur Hydrierung^[12] von Iminen wurden mittlerweile beschrieben.^[13] Elektronenarme Borane bewirken auch alleine die H-H-Bindungsaktivierung in Gegenwart Lewis-basischer Imine.^[14] Im Hinblick auf eine potenzielle Anwendung dieser Katalysatorsysteme in der Oximreduktion wird die Hydrosilylierung durch die Oxophilie des Siliciums erschwert sein. Eigene experimentelle Ergebnisse stützen diese Annahme.^[15] Der Ansatz über Hydrierungen sah vielversprechender aus, und wir berichten hier über die B(C₆F₅)₃-katalysierte Hydrierung von Oximethern, die O-alkylierte oder O-silylierte N-mono-substituierte Hydroxylamine ohne Überreduktion liefert.

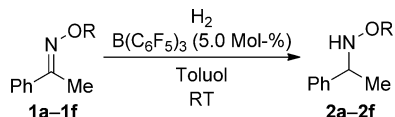
Wir begannen unsere Studie mit dem Versuch, das von Acetophenon abgeleitete Oxim **1a** in Gegenwart katalytischer Mengen an B(C₆F₅)₃ zu hydrieren, stellten aber selbst bei hohen Wasserstoffdrücken keinen Umsatz fest (Tabelle 1, Nr. 1). Wir nahmen an, dass dessen freie Hydroxygruppe stört, und stellten aus diesem Grund das methylsubstituierte Oxim **1b** her. Die Reduktion zum Hydroxylamin **2b** trat in der Tat ein, eine Katalyse wurde jedoch nicht erreicht (Nr. 2). Dieses Ergebnis stimmt mit ähnlichen Beobachtungen von Stephan und Mitarbeitern bei der Hydrierung von sterisch weniger anspruchsvollen Iminen überein.^[13a] Die Bildung stabiler Lewis-Paare mit sterisch ungehinderten Aminen, deren Konzentration im Laufe der Reaktion zunimmt, zeichnet gemäß Pápai und Mitarbeitern für die Inhibierung der Katalyse verantwortlich.^[14c] Da das Katalysatorsystem B(C₆F₅)₃/Mes₃P (Mes = Mesityl), das sich zuvor in der Iminreduktion im Vergleich zu B(C₆F₅)₃ als überlegen erwiesen hatte,^[14a] keine Verbesserung brachte (Nr. 3), entschieden wir uns für den Oximether **1c** mit einer *tert*-Butylgruppe am Sauerstoffatom. Testsubstrat **1c** zeigte erfreulicherweise 95 % Umsatz bei einem Wasserstoffdruck von 60 bar bei Raum-

[*] J. Mohr, Prof. Dr. M. Oestreich
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

[**] M.O. dankt der Einstein-Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur. Wir danken Dr. Mustafa Durmaz (TU Berlin) für Vorversuche.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407324> zu finden.

Tabelle 1: Hydrierung von Oximen zu Hydroxylaminen: Einfluss des Substituenten am Sauerstoffatom.^[a]



Nr.	Oxim	R	Hydroxyl- amin	Druck [bar]	t [h]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1	1a	H	2a	100	16	0	–
2	1b	Me	2b	100	16	5	n.b.
3 ^[d]	1b	Me	2b	100	16	0	–
4	1c	<i>t</i> Bu	2c	60	16	95	n.b.
5	1c	<i>t</i> Bu	2c	100	18	> 99	88
6	1d	SiEt ₃	2d	100	18	5	n.b.
7	1e	Si <i>t</i> BuMe ₂	2e	100	18	27	n.b.
8 ^[e]	1f	Si <i>i</i> Pr ₃	2f	60	16	> 99	99

[a] Reaktionen wurden im Mikromolmaßstab (90–145 μmol) durchgeführt. [b] Bestimmung durch GLC-Analyse. [c] Bestimmt nach Aufreinigung durch Filtration über Kieselgel. [d] Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Mes₃P (5 Mol-%). [e] Erfolgreiche Durchführung dieser Reaktion im Grammmaßstab (1.5 g). n.b. = nicht bestimmt.

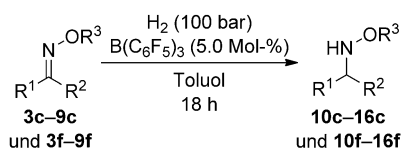
temperatur (Nr. 4). Die Reaktion erwies sich als hochgradig chemoselektiv. Weder N-O-Bindungsspaltung noch andere Nebenreaktionen, sondern nur Hydroxylamin **2c** und restliches **1c** wurden gefunden. Die Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 100 bar stellte vollständigen Umsatz sicher, und das ermöglichte die Isolierung von **2c** in ausgezeichneter Ausbeute (Nr. 5).^[16] Wir wandten uns dann *O*-silylierten Oximen zu, die eine nachgeschaltete Freisetzung der ungeschützten Hydroxylamine durch einfache Si-O-Bindungsspaltung bieten sollten. Der sterische Anspruch des Substituenten war abermals der Schlüssel zum Erfolg. Oximether **1d** (Nr. 6) und **1e** (Nr. 7) wurden nicht vollständig zu den entsprechenden Hydroxylaminen umgesetzt, aber die Hydrierung des Triisopropylsilyl-substituierten Oxims **1f** (Nr. 8) lieferte Hydroxylamin **2f** in quantitativer Ausbeute bei einem Wasserstoffdruck von 60 bar bei Raumtemperatur. Es ist erwähnenswert, dass weder mit **1e** und **1f** noch mit *tert*-Butyl-substituiertem **1c** bei Raumtemperatur eine Adduktbildung mit B(C₆F₅)₃ ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch erkennbar war.

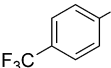
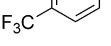
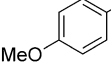
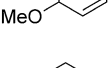
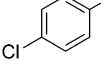
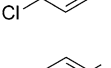
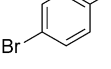
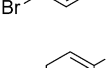
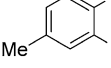
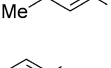
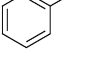
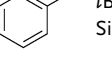
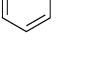
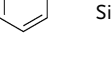


Die verwandten Benzaldehyd-abgeleiteten Oximether waren zu

unserer Überraschung völlig inert unter diesen Reaktionsbedingungen. Eine etwaige Lewis-Säure/Base-Paarbildung wurde wieder mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen. Wir denken, dass aldehydbasierte Oximether am Stickstoffatom nicht hinreichend Lewis-basisch sind, um an der kooperativen Wasserstoffaktivierung mitzuwirken.

Nach Ermittlung der optimalen Substituenten am Sauerstoffatom loteten wir die Substratbreite der Hydrierung aus. Repräsentative *O-tert*-Butyl- (**3c–9c**) und *O*-Triisopropylsilyl-substituierte Oximether (**3f–9f**) wurden in Gegenwart von B(C₆F₅)₃ einem Wasserstoffdruck von 100 bar ausgesetzt (Tabelle 2). Oximether mit elektronenziehenden (Nr. 1 und 2) sowie elektronenschiebenden Substituenten (Nr. 3 und 4) wurden zu den entsprechenden Hydroxylaminen umgesetzt. Für das Erreichen vollständigen Umsatzes waren im Fall der *O*-Silyloxime erhöhte Temperaturen nötig. Verlängerte Reaktionszeiten bei Raumtemperatur hatten nur geringfügigen oder keinen Einfluss auf den Umsatz. Selbst der Lewis-basische Methoxysubstituent in den Oximethern **4c** und **4f** ist mit diesen Reaktionsbedingungen kompatibel. Halogenierte (Nr. 5–8) und *ortho*-substituierte Substrate

Tabelle 2: Substratbreite der Hydrierung von Oximethern zu *O*-geschützten Hydroxylaminen.^[a]

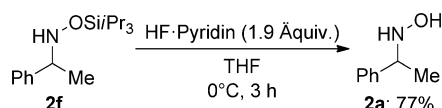


Nr.	Oxim- ether	R ¹	R ²	R ³	Hydroxyl- amin	T [°C]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1	3c		Me	<i>t</i> Bu	10c	25	> 99	80
2	3f		Me	Si <i>i</i> Pr ₃	10f	60	> 99	99
3	4c		Me	<i>t</i> Bu	11c	25	> 99	96
4 ^[d]	4f		Me	Si <i>i</i> Pr ₃	11f	60	> 99	97
5	5c		Et	<i>t</i> Bu	12c	25	> 99	99
6 ^[d]	5f		Et	Si <i>i</i> Pr ₃	12f	60	> 99	99
7	6c		Me	<i>t</i> Bu	13c	25	> 99	96
8	6f		Me	Si <i>i</i> Pr ₃	13f	25	> 99	95
9 ^[e]	7c		Me	<i>t</i> Bu	14c	60	95	94 ^[f]
10	7f		Me	Si <i>i</i> Pr ₃	14f	25	> 99	99
11 ^[d]	8c			<i>t</i> Bu	15c	60	90	66 ^[f]
12 ^[d]	8f			Si <i>i</i> Pr ₃	15f	60	50	n.b.
13	9c			<i>t</i> Bu	16c	60	> 99	n.b. ^[g]
14	9f			Si <i>i</i> Pr ₃	16f	> 99	99	60

[a] Reaktionen wurden im Millimolmaßstab (0.12–0.14 mmol) durchgeführt. [b] Bestimmung durch GLC-Analyse. [c] Bestimmt nach Aufreinigung durch Filtration über Kieselgel. [d] Durchführung der Reaktion mit 10 Mol-% an B(C₆F₅)₃. [e] Durchführung der Reaktion mit 8.2 Mol-% an B(C₆F₅)₃. [f] Berechnete Ausbeute, enthält Ausgangsmaterial. [g] Wegen Flüchtigkeit nicht isoliert. n.b. = nicht bestimmt.

(Nr. 9 und 10) wurden ebenfalls erfolgreich hydriert. Es wurde keine Dehalogenierung für die chloresubstituierten **5c**/**5f** und bromsubstituierten **6c**/**6f** beobachtet. Von Benzophenon abgeleitete Oximether waren erheblich weniger reaktiv (Nr. 11 und 12), und 50 % Umsatz wurden für das *O*-Silyl-substituierte Oxim **8f** selbst bei erhöhter Temperatur und Katalysatorbelastung nicht übertroffen. Die aliphatischen Oximether **9c** und **9f** reagierten schlecht bei Raumtemperatur, zeigten aber vollständigen Umsatz bei 60 °C (Nr. 13 und 14).

Während die Reduktion ungeschützter Oxime fehlgeschlagen war (vgl. Tabelle 1, Nr. 1), könnte die Entschüttung *O*-silylierter Hydroxylamine ein Weg zur Freisetzung der Hydroxylaminfunktionalität sein. Um deren Machbarkeit zu veranschaulichen, untersuchten wir die Abspaltung der Silylschutzgruppe von *O*-silyliertem **2f**. Ein Bruch der Si-O-Bindung wurde unter sauren ebenso wie basischen Bedingungen beobachtet (**2f**→**2a**). Allerdings vereitelte lösungsmittelabhängige Zersetzung oder In-situ-Oxidation^[17] zum freien Oxim (**2a**→**1a**, nicht gezeigt) die Gewinnung von **2a**. Die Verwendung von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in THF ergab gleichermaßen eine komplexe Reaktionsmischung. Schlussendlich wurde ungeschütztes **2a** nach Behandlung von **2f** mit HF-Pyridin in THF bei 0 °C erhalten (Schema 2).



Schema 2. Entschüttung des Silyl ethers unter Bildung des freien Hydroxylamins.

Wir präsentierten hier eine katalytische Methode für die Reduktion von *O*-Alkyl- und *O*-Silyloximethern zu den entsprechenden *N*-monosubstituierten Hydroxylaminen. Der einfache Versuchsaufbau, der lediglich Wasserstoff als Reduktionsmittel und die kommerziell erhältliche Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ als Katalysator erfordert, führt zu besonders sauberen Reaktionen. Diese Vorzüge heben diesen Ansatz von herkömmlichen ab,^[1] die stöchiometrischen Mengen an Borhydriden erfordern.^[6,7] Es wurde zudem gezeigt, dass die Desilylierung der entstandenen *O*-Silylhydroxylamine diese in die ungeschützten Hydroxylamine überführt, wodurch die Synthesechemie mit einem neuen Verfahren erweitert wird.

Eingegangen am 17. Juli 2014

Online veröffentlicht am 3. Oktober 2014

Stichwörter: Bor · Homogene Katalyse · Hydrierungen · Lewis-Säuren · Reduktionen

- [1] a) A. Melman in *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, J. F. Liebman), Wiley, Chichester, **2009**, S. 117–161; b) D. Geffken, M. A. Köllner in *Science of Synthesis*, Vol. 40 (Hrsg.: E. Schaumann, D. Enders), Thieme, Stuttgart, **2008**, S. 973–1082.

- [2] Vavon und Mitarbeiter veröffentlichten eine Reihe von Arbeiten zur heterogenen, platinkatalysierten Hydrierung von Oximen. Um *N*-monosubstituierte Hydroxylamine zu erhalten, müssen Oxime von aliphatischen oder alicyclischen Ketonen abgeleitet sein. Aromatische Oxime werden zu primären Aminen reduziert, und Aldoxime ergeben *N,N*-disubstituierte Hydroxylamine. Zu den richtungweisenden Veröffentlichungen zählen: a) G. Vavon, A. L. Berton, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, 37, 296–305; b) G. Vavon, N. Krajcinovic, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1928**, 43, 231–237. Verwandte Arbeit: L. W. Jones, R. T. Major, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 669–679.
- [3] H. Feuer, B. F. Vincent, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3771–3772.
- [4] a) M. Murakami, J.-W. Kang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36, 763–769 (Cobaltkatalyse); b) P. Krasik, H. Alper, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1283–1288 (Rutheniumkatalyse); c) A. S. C. Chan, C.-C. Chen, C.-W. Lin, Y.-C. Lin, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1767–1768 (Rhodiumkatalyse); d) Y. Xie, A. Mi, Y. Jiang, H. Liu, *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2767–2771 (Iridiumkatalyse); e) K. Huang, S. Li, M. Chang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2013**, 15, 484–487 (Rhodiumkatalyse).
- [5] Eine homogene, rhodiumkatalysierte Hydrierung von Oximethylethern unter Bildung der entsprechenden *O*-methylierten Hydroxylamine in enantiomerenangereicherter Form ist durch ein Patent dokumentiert: R. Kadyrov, T. Riermeier, J. Almena, A. Monsees, P. Groß, K. Rossen (Evonik Degussa GmbH), EP 1 862 446A2, **2007**.
- [6] a) H. Feuer, B. F. Vincent, Jr., R. S. Bartlett, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2877–2880 (BH₃·THF); b) R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2897–2904 (NaCNBH₃); c) M. Kawase, Y. Kikugawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 643–645 (BH₃·Pyridin).
- [7] Stöchiometrische Itsuno-Reduktionen: a) J. T. Dougherty, J. R. Flisak, J. Hayes, I. Lantos, L. Liu, L. Tucker, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 497–499; b) E. Fontaine, C. Namane, J. Meneyrol, M. Geslin, L. Serva, E. Roussey, S. Tissandier, M. Maftouh, P. Roger, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2185–2189; c) M. P. Krzemiński, M. Zaidlewicz, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 1463–1466.
- [8] Die Verwendung von Hydrosilanen in Trifluoressigsäure als Reduktionsmittel ist eine alternative Methode: a) D. D. Sternbach, W. C. L. Jamison, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3331–3334; b) M. Fujita, H. Oishi, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1986**, 837–838. Ersatzweise vermittelt auch BF₃·OEt₂ mit Bu₃SnH als Reduktionsmittel die Reduktion: M. Ueda, H. Miyabe, M. Namba, T. Nakabayashi, T. Naito, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4369–4371.
- [9] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12252–12262.
- [10] Hydrosilylierung von Iminen katalysiert von elektronenarmen Boranen: a) J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3921–3923; b) D. T. Hog, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5047–5056; c) D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5184–5187; d) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14079–14084; e) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17537–17546.
- [11] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50–81.
- [12] Kurze Aufsätze zu FLP-katalysierten Hydrierungen: a) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 385–391; b) J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3552–3557; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3624–3629; c) J. Paradies, *Synlett* **2013**, 777–780; d) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 5740–5746.
- [13] Hydrierung von Iminen katalysiert von FLPs: a) 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; b) 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; c) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117–14119; d) G. Erős, 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; e) D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668; f) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093–2110; g) 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; h) G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026–9028; i) G. Erős, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585; j) X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293–3303.
- [14] Hydrierung von Iminen katalysiert von elektronenarmen Boranen: a) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; b) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131; c) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036; d) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Commun.* **2009**, 5518–5520; e) Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5729–5731; f) Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810–6813.
- [15] Die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrosilylierung verschiedener Acetophenon-abgeleiteter Oximether führte zu einer komplexen Reaktionsmischung, deren Analyse die Desoxygenierung eindeutig belegte. Zudem wurde *N*-Ethylanilin in schwankenden Mengen nachgewiesen, was auf eine mit der Beckmann-Umlagerung verwandte reduktive Umlagerung zurückgeht: M. Ortiz-Marciales, L. D. Rivera, M. De Jesús, S. Espinosa, J. A. Benjamín, O. E. Casanova, I. G. Figueroa, S. Rodríguez, W. Correa, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10132–10134.
- [16] Wir beobachteten keinen Umsatz bei Verwendung von $Tris(5,6,7,8-tetrafluornaphthalen-2-yl)boran$ als Katalysator in der Hydrierung von **1c**, obwohl wir jüngst gezeigt hatten, dass die Lewis-Acidität dieses Borans der des $B(C_6F_5)_3$ nahekommt und sich beide in ihrer Reaktivität in katalytischen Umsetzungen mit Si-H-Bindungsaktivierung ähneln: J. Mohr, M. Durmaz, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 1108–1111. Wir nehmen an, dass sterische Abstoßung zwischen den Naphthylgruppen dieses Borans und dem Substrat den heterolytischen Bruch der kürzeren H-H-Bindung verhindert. Die Reaktion mit dem vergleichbar Lewis-sauren, aber kleineren Boran $B(2,3,5,6-F_4C_6H)_3$ von Stephan und Mitarbeitern zeigte in der Tat vollständigen Umsatz unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Herstellung von $B(2,3,5,6-F_4C_6H)_3$: M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [17] S. Horiyama, K. Suwa, M. Yamaki, H. Kataoka, T. Katagi, M. Takayama, T. Takeuchi, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 996–1000.