

B(C₆F₅)₃-katalysierte Transferhydrierung von Iminen und verwandten Heteroaromaten mit Cyclohexa-1,4-dienen als Wasserstoffquelle**

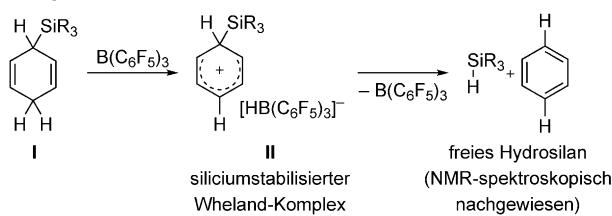
Indranil Chatterjee und Martin Oestreich*

Abstract: Die Freisetzung von Wasserstoff aus entsprechend donorsubstituierten Cyclohexa-1,4-dienen nach Hydridabstraktion durch die starke Bor-Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran, B(C₆F₅)₃, wird vorgestellt. Dieses Verfahren ist dann an die FLP-artige Hydrierung (FLP = frustriertes Lewis-Paar) von Iminen und stickstoffenthaltenden Heteroaromaten, die durch dieselbe Lewis-Säure katalysiert wird, gekoppelt. Die Nettoreaktion ist eine B(C₆F₅)₃-katalysierte, d.h. übergangsmetallfreie, Transferhydrierung mit leicht zugänglichen Cyclohexa-1,4-dienen als Reduktionsmitteln. Konkurrierende Reaktionspfade mit oder ohne Einbeziehung von freiem Wasserstoff werden diskutiert.

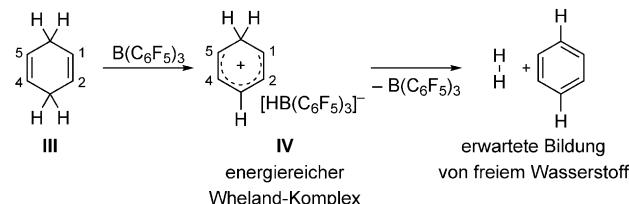
Die leistungsfähige Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ vermittelt die heterolytische Spaltung von Si-H- und H-H-Bindungen in Gegenwart schwacher und starker Lewis-Basen, vorausgesetzt, dass die Lewis-Paarbildung entweder reversibel^[1] oder frustriert^[2] ist. Das Hydrid wird auf das Boratom unter Bildung von [HB(C₆F₅)₃]⁻ übertragen, und das Siliciumkation oder Proton werden von der Lewis-Base aufgenommen. Das durch diese einzigartige Bindungsaktivierung erzeugte Borhydrid nimmt an vielen Reduktionsreaktionen teil, bei denen das Siliciumkation oder Proton die Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals des Akzeptors absenken. Auf diese Weise wurden zahlreiche übergangsmetallfreie, durch B(C₆F₅)₃ katalysierte Hydrosilylierungen^[1,3-6] und Hydrierungen^[7-12] möglich.

Wir haben jüngst entdeckt, dass B(C₆F₅)₃ auch imstande ist, von Cyclohexa-1,4-dienen **I** mit einer Siliciumgruppe in der 3-Position ein Hydrid zu abstrahieren (Schema 1, oben).^[13] Der hydridische Charakter der C(sp³)-H-Bindung in **I** wird durch Hyperkonjugation mit der C(sp³)-Si-Bindung erhöht; letztere stabilisiert später auch die daraus hervorgehende Wheland-Zwischenstufe **II**. Mit [HB(C₆F₅)₃]⁻ als Gegenion zerfällt **II** bei Raumtemperatur unter Freisetzung von freiem Hydrosilan zusammen mit Benzol. Die Nettoreaktion ist katalytisch in B(C₆F₅)₃ und wurde dann mit der B(C₆F₅)₃-

vorherige Arbeit:



diese Arbeit:



Schema 1. B(C₆F₅)₃-katalysierte Freisetzung von Hydrosilanen (bestätigt) oder Wasserstoff (geplant) aus Cyclohexa-1,4-dienen.

katalysierten Alkenhydrosilylierung gekoppelt. Damit wurde die vormals nicht bekannte ionische Transferhydrosilylierung ermöglicht.^[13] Diese Ergebnisse brachten uns dazu, die verwandte, aber anspruchsvollere B(C₆F₅)₃-katalysierte Freisetzung von Wasserstoff aus Cyclohexa-1,4-dienen **III** zu erwägen (Schema 1, unten). Die Herausforderung liegt in der ungünstigen Bildung der energiereichen Zwischenstufe **IV**. Wir berichten hier über die erfolgreiche Implementierung dieser ungewöhnlichen Hydridabstraktion^[14] in die Transferhydrierung von Iminen.^[15] Wohingegen die B(C₆F₅)₃-katalysierte Transferhydrierung von Iminen mit Aminen als Wasserstoffquelle bekannt ist (Meerwein-Ponndorf-Verley-artige Reduktion),^[16,17] greift der vorliegende Ansatz auf einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zurück.^[18]

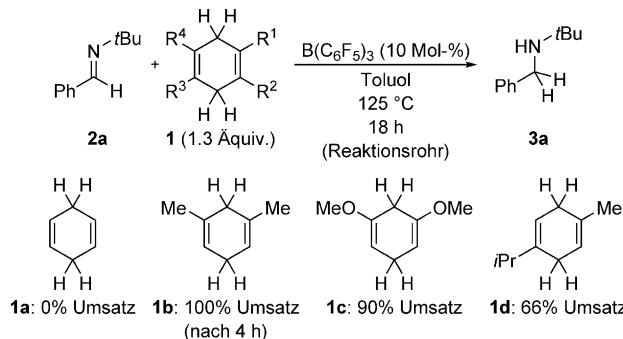
Wir begannen unsere Untersuchung mit einem Screening leicht zugänglicher Cyclohexa-1,4-diene **1** in der Reduktion eines Aldimins (Schema 2). Die Kompatibilität der *tert*-Butylgruppe am Iminstickstoffatom mit der B(C₆F₅)₃-katalysierten Hydrierung war bereits bekannt.^[19] Wir gingen direkt von erhöhten Reaktionstemperaturen aus, um die Hydridabstraktion überhaupt zu ermöglichen, aber Cyclohexa-1,4-dien selbst reagierte noch nicht einmal bei 125°C (**1a**, Schema 2). Wir überlegten uns, dass +I- und +M-Substituenten in passenden Positionen von **1** (eher 1,5 als 2,4 unter Bevorzugung der Wasserstoffatome an der C3-gegenüber der C6-Methylengruppe) die Bildung der entsprechenden Wheland-Komplexe bei hoher Temperatur ermöglichen könnten. Diesen Überlegungen zufolge gelang mit 1,5-Dimethylcyclohexa-1,4-dien vollständiger Umsatz; *m*-Xylol wurde als einziges Abfallprodukt gebildet (**1b**, Schema 2). Die Methyl-

[*] Dr. I. Chatterjee, 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>

[**] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (EXC 314/2) gefördert. M.O. dankt der Einstein-Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur. Wir bedanken uns bei Prof. Dr. Ernst-Ulrich Würthwein (Westfälische Wilhelms-Universität Münster) für aufschlussreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409246> zu finden.



Schema 2. Screening verschiedener Cyclohexa-1,4-diene.

gruppen üben zudem Hyperkonjugation aus und verleihen damit der Phenoniumion-Zwischenstufe zusätzliche Stabilität. 1,5-Dimethoxycyclohexa-1,4-dien war überraschenderweise etwas weniger effizient (**1c**, Schema 2), was wir der Lewis-Paarbildung des $B(C_6F_5)_3$ mit den Ethersauerstoffatomen zuschreiben.^[14] Die schlechte Reaktivität von γ -Terpinen mit seinem wenig gewinnbringenden 1,4-Substitutionsmuster unterstreicht den Bedarf elektronenschiebender Gruppen in den 1,5-Positionen von **1** (**1d**, Schema 2). Dieser Trend ist in Einklang mit dem ausgeprägten Effekt einer Siliciumgruppe in der bisallylischen Position, die die Hydridabstraktion bei Raumtemperatur erlaubt.^[13] Die Reaktionstemperatur von 125 °C ist in der Größenordnung jener für die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Iminhydrierung bei mäßigem Wasserstoffdruck.^[9] Die Reaktionsgemische wurden routinemäßig für 18 h bei dieser Temperatur belassen, aber eine Kontrolle per 1H -NMR-Spektroskopie zeigte bereits nach 4 h vollständigen Umsatz (**1b**, Schema 2). Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Wasserstoff als Reduktionsmittel erzielt.^[9] Eine Verringerung der Katalysatormenge auf 5.0 Mol-% wirkte sich negativ auf den Umsatz aus und führte zu einer erheblichen Verlängerung der Reaktionszeiten.

Nachdem wir **1b** als Reduktionsmittel identifiziert hatten, untersuchten wir typische Schutzgruppen (Tabelle 1) am Aldiminstickstoffatom (Nr. 1–7) und testeten selbige auch bei Ketiminen (Nr. 8–12). Von den sauerstoffdonorfreien Gruppen waren es nur *tert*-Butyl und Benzhydryl, die das freie Elektronenpaar des Stickstoffs sterisch optimal abschirmten (Tabelle 1, Nr. 1 und 3). Eine Benzylgruppe war zu klein (Tabelle 1, Nr. 2), was mit Beobachtungen von Stephan und Mitarbeitern aus der FLP-Chemie übereinstimmt.^[19] Eine verringerte Lewis-Basizität ist für die unzureichende Reaktivität des phenylsubstituierten Aldimins verantwortlich (Tabelle 1, Nr. 4). Entsprechend eines früheren Berichts zur Iminreduktion mit Wasserstoff^[9b] war die Tosylgruppe mit $B(C_6F_5)_3$ kompatibel, aber andere sauerstoffenthaltende Gruppen nicht (Tabelle 1, Nr. 5–7). Die Ergebnisse waren mit den Lewis-basischeren Ketiminens anders, und das *N*-phenylierte Ketimin wurde innerhalb von 12 h vollständig in das dazugehörige Amin umgesetzt (Tabelle 1, Nr. 9). Das bewog uns, auch die abspaltbare *para*-Methoxyphenylgruppe (PMP) auszuprobieren, was ebenso gut funktionierte (Tabelle 1, Nr. 12). Die Schützung mit der weniger gehinderten Benzylgruppe und koordinierenden Gruppen war erwartungsgemäß nicht von Erfolg gekrönt (Tabelle 1, Nr. 8, 10 und 11). Das *N*-

Tabelle 1: Variation der Schutzgruppe am Iminstickstoffatom.

Nr.	Imin	R	PG	Amin	Umsatz [%] ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]
1 ^[c]	2a	H	<i>t</i> Bu	3a	100	quant.
2	2b	H	CH ₂ Ph	3b	0	–
3	2c	H	CHPh ₂	3c	100	95
4	2d	H	Ph	3d	0	–
5	2e	H	S(O) ₂ Tol	3e	82	73
6	2f	H	P(O)Ph ₂	3f	0	–
7	2g	H	C(O)OtBu	3g	0	–
8	4b	Me	CH ₂ Ph	5b	0	–
9 ^[d]	4d	Me	Ph	5d	100	94
10	4e	Me	S(O) ₂ Tol	5e	20	–
11	4f	Me	P(O)Ph ₂	5f	0	–
12	4g	Me	PMP	5g	100	99

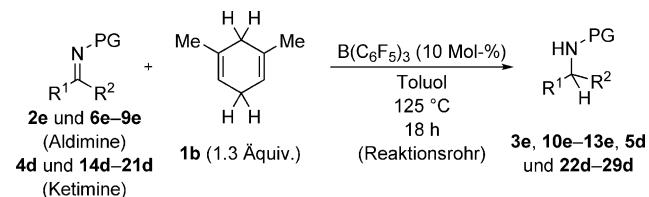
[a] Bestimmung durch GLC-Analyse bezogen auf das Ausgangsmaterial.

[b] Isolierung nach Flash-Chromatographie an Kieselgel. [c] 4 h Reaktionszeit. [d] 12 h Reaktionszeit. PG = Schutzgruppe.

tosyierte Ketimin war weit weniger reaktiv als das verwandte Aldimin (Nr. 10 im Vergleich zu Nr. 5).

Die Ausarbeitung der Substratbreite hielt eine Überraschung bereit (Tabelle 2). Eine Handvoll mit der nützlichen Tosylgruppe geschützter Aldimine reagierte selbst mit *ortho*-Substitution (Nr. 4) oder einer Peristellung (Nr. 5) glatt. Die phenylsubstituierten Ketimine waren allgemein ausreichend reaktiv, aber erhöhte Elektronendichte am Imin- oder Iminium-Kohlenstoffatom vereitelte die Borhydridreduktion.

Tabelle 2: Substratbreite tosylgeschützter Aldimine und phenylsubstituierter Ketimine.

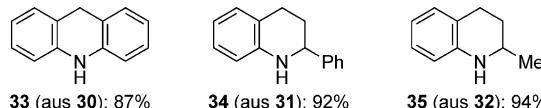


Nr.	Imin	R ¹	R ²	PG	Amin	Ausbeute [%] ^[a]
1	2e	Ph	H	S(O) ₂ Tol	3e	73
2	6e	4-MeC ₆ H ₄	H	S(O) ₂ Tol	10e	85
3	7e	4-ClC ₆ H ₄	H	S(O) ₂ Tol	11e	71
4	8e	2-BrC ₆ H ₄	H	S(O) ₂ Tol	12e	71
5	9e	1-Naphthyl	H	S(O) ₂ Tol	13e	83
6	4d	Ph	Me	Ph	5d	94
7	14d	4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	22d	98
8	15d	4-BrC ₆ H ₄	Me	Ph	23d	96
9	16d	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	Me	Ph	24d	93
10	17d	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Ph	25d	keine Reaktion
11	18d	Ph	Et	Ph	26d	99
12	19d	Ph	<i>i</i> Bu	Ph	27d	91
13	20d	Ph	Ph	Ph	28d	75 ^[b]
14	21d	-(CH ₂) ₅	Ph	Ph	29d	keine Reaktion

[a] Isolierung nach Flash-Chromatographie an Kieselgel. [b] 84% Umsatz.

Eine 4-Anisylgruppe wurde nicht toleriert (Nr. 10), und das von Cyclohexanon abgeleitete Imin war auch völlig unreaktiv (Nr. 14).

Wir unterwarfen zudem ein paar stickstoffenthaltende Heteroaromat, von denen bekannt ist, dass sie anteilige Hydrierung mit $B(C_6F_5)_3$ eingehen,^[11] unserer Reaktionsvorschift (Abbildung 1). Deren Lewis-Säure/Base-Paarbildung



33 (aus 30): 87%

34 (aus 31): 92%

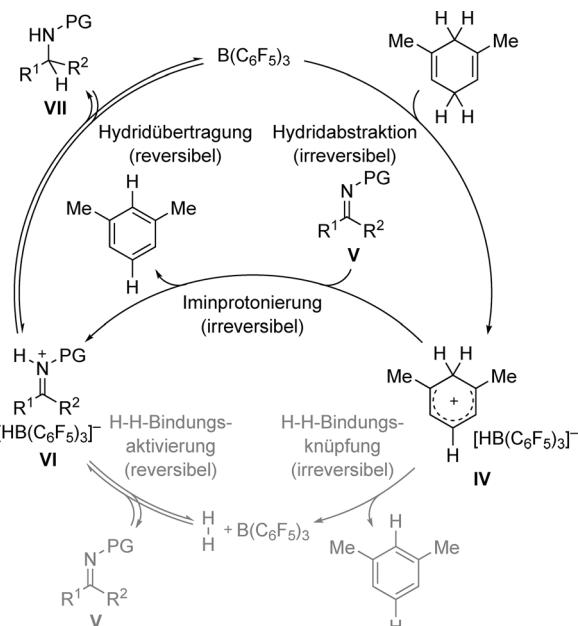
35 (aus 32): 94%

Abbildung 1. Transferhydrierung von Acridin (30→33 mit 1.3 Äquiv. an 1b) und 2-substituierten Chinolinen (31 oder 32→34 oder 35 mit 2.6 Äquiv. an 1b).

mit $B(C_6F_5)_3$ war zuvor bei Raumtemperatur mittels NMR-Spektroskopie analysiert worden: 50% Adduktbildung für Acridin (30) und 2-Methylchinolin (32) und nur geringfügige mit 2-Phenylchinolin (31).^[11a] Die Transferhydrierung von 30–32 lieferte 33–35 als Produkte, die in hohen Ausbeuten isoliert werden konnten. Die Chinoline 31 und 32 erforderten die doppelte Menge an 1,5-Dimethylcyclohexa-1,4-dien (1b, 2.6 Äquiv.), da die Reduktion nicht auf der Stufe des Dihydrochinolins anhielt. Nahezu äquimolare Verhältnisse an Tetrahydrochinolin und Ausgangsmaterial wurden mit 1.3 Äquiv. an 1b erhalten, was andeutet, dass die zweite Reduktion schneller als die erste ist.

Wir hatten ursprünglich angenommen, dass sich die Gesamtreaktion aus der beabsichtigten $B(C_6F_5)_3$ -vermittelten Freisetzung von Wasserstoff aus Cyclohexa-1,4-dienen und der bekannten FLP-artigen Iminreduktion^[9,20] zusammensetzt (Schema 3, Katalysezyklus mit grauem Reaktionspfad). Das Schicksal des Wheland-Komplexes IV ist jedoch nicht offensichtlich. Dieser ist eine starke Brønsted-Säure,^[21] die das Imin V protonieren könnte anstatt mit dem hydridischen $[HB(C_6F_5)_3]^-$ -Gegenion zu reagieren, um direkt beim Ionenpaar VI anzukommen (Schema 3, Katalysezyklus mit schwarzem Reaktionspfad). Die Instabilität der Wheland-Zwischenstufe IV in Abwesenheit von Lewis-basischem V wurde mittels 1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Behandlung von 1,5-Dimethylcyclohexa-1,4-dien mit $B(C_6F_5)_3$ bei 125°C führte zur quantitativen Bildung von m-Xylol und Wasserstoff in weniger als 4 h, ohne dass IV, d.h. protoniertes m-Xylol,^[21] nachweisbar gewesen wäre (langsame Reaktion bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen an $B(C_6F_5)_3$ und 1b).

Um zwischen diesen Alternativen in Gegenwart von Lewis-basischem V zu unterscheiden, verfolgten wir die Transferhydrierung 1H -NMR-spektroskopisch erneut unter Einsatz eines 1.3-fachen Überschusses des Cyclohexa-1,4-dien. Die Ergebnisse stimmen interessanterweise für repräsentative Aldimine und weniger reaktive Ketimine nicht überein. Mit Aldiminen, z.B. 2a, wird innerhalb von 4 h vollständiger Umsatz erreicht, ohne dass Zwischenstufen detektierbar sind; Spuren an Wasserstoff sind im 1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 4.55$ ppm nur nach komplettem Verbrauch des Aldimins sichtbar. Wasserstoff ist umgekehrt zu einem



Schema 3. Vereinfachter Katalysezyklus mit alternativen Wegen der Iminiumionenbildung.

frühen Zeitpunkt, jedoch nicht gleich zu Beginn der Reduktion von Ketiminen, z.B. 4d, zugegen. Stark azides IV protoniert das Imin V rasch, und das daraus hervorgegangene Ionenpaar VI wird sich nur langsam in das Amin VII umwandeln. Der letzte Schritt des Katalysezyklus konkurriert daher mit der Wasserstoffbildung aus dem Ionenpaar VI. Die Rückreaktion, d.h. die FLP-artige Wasserstoffaktivierung, ist vergleichsweise langsam, was eine logische Erklärung für die anfängliche Anreicherung von Wasserstoff ist. Noch wichtiger ist, dass die Produktbildung anfangs sehr langsam ist, dann aber mit Bildung des Amins VII erheblich zunimmt. Diese Induktionsphase und die Reaktionsbeschleunigung passen zum bekannten Phänomen einer Autokatalyse,^[9,20] bei der das basischere Amin VII das Imin V im reversiblen FLP-artigen Wasserstoffaktivierungsschritt^[22] sowie in der Deprotonierung von IV ersetzt. Diese experimentellen Beobachtungen erhärten eindeutig den Eindruck, dass die Deprotonierung von IV durch die Stickstoffatome von Imin V oder (nach dessen Erzeugung) Amin VII die Bildung von Wasserstoff aus IV „ausstechen“. Die Freisetzung von Wasserstoff erfolgt stattdessen aus dem Ionenpaar VI über ein FLP-artiges Gleichgewicht, falls VI hinreichend stabil ist. Die Nettoreaktion ist das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels mehrerer Reaktionskanäle und Protonierungsgleichgewichte, das durch die Reversibilität des Hydridübertragungsschrittes nochmals verkompliziert wird (VI→VII→VI).^[16,23]

Wir haben hier die durch $B(C_6F_5)_3$ katalysierte Transferhydrierung von iminartigen funktionellen Gruppen beschrieben.^[24] Der Unterschied der neuen Methode zur Arbeit von Stephan und Mitarbeitern^[16] besteht darin, dass Cyclohexa-1,4-diene anstelle von Aminen als Reduktionsmittel dienen. Die Reaktion kann, muss aber nicht, unter Beteiligung freien Wasserstoffs ablaufen, was von der Basizität des Iminstickstoffatoms und der Elektrophilie des Kohlenstoff-

atoms der Iminiumionzwischenstufe abhängt. Die Transferhydrierung wird durch Hydridabstraktion von Cyclohexa-1,4-dienen eingeleitet, und diese Erzeugung des eigentlichen Reduktionsmittels unterscheidet diese Lewis-Säurekatalyse von hochgradig effizienten organokatalytischen Methoden mit 1,4-Dihydropyridinen.^[25]

Eingegangen am 18. September 2014,
veränderte Fassung am 29. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 21. Dezember 2014

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

- [1] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262, zit. Lit.
- [2] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81, zit. Lit.
- [3] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte $C=O$ -Hydrosilylierung: a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441; b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; c) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089.
- [4] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte $C=N$ -Hydrosilylierung: 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) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546.
- [5] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen: M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936–1940.
- [6] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte partielle Reduktion von stickstoffenthaltenen Heteroaromataten: a) M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912–4915; b) S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886; c) L. D. Curless, E. R. Clark, J. J. Dunsford, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5270–5272.
- [7] Aufsätze zu (hauptsächlich) FLP-, aber auch $B(C_6F_5)_3$ -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.
- [8] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte $C=O$ -Hydrierung ist ein noch ungelöstes Problem: J. Nyhlén, T. Privalov, *Dalton Trans.* **2009**, 5780–5786.
- [9] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte $C=N$ -Hydrierung: 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) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Commun.* **2009**, 5518–5520; d) Z. Heiden, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5729–5731.
- [10] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrierung von Oximethern: J. Mohr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13278–13281; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13494–13497.
- [11] $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte partielle Hydrierung von stickstoffenthaltenen Heteroaromataten: a) Lit. [6b]; b) 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; c) G. Erös, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585; d) T. Mahdi, J. N. del Castillo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 1971–1978.
- [12] $B(C_6F_5)_3$ -vermittelte Hydrierung von Anilinen: T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4088–4091.
- [13] a) A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12121–12124; b) A. Simonneau, J. Friebel, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2077–2083.
- [14] Stephan, Crudden und Mitarbeitern gelang die $B(C_6F_5)_3$ -vermittelte Hydridabstraktion von Hantzsch-Estern: J. D. Webb, V. S. Laberge, S. J. Geier, D. W. Stephan, C. M. Crudden, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4895–4902.
- [15] Wir wählten Imine als Substrate,^[9] da die rein $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrierung von Carbonylverbindungen^[8] und Alkenen noch nicht gelangen.
- [16] J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497–4500.
- [17] Stephan und Mitarbeiter berichteten jüngst über die Transferhydrierung von Alkenen mit Wasserstoff, der aus dehydrierenden Si-N- und Si-O-Kupplungen hervorgeht. Die Alkenenreduktion und die dehydrierenden Kupplungen werden beide von Stephan's Lewis-saurem Phosphoniumion $[(C_6F_5)_3PF]^+$ mit $[B-(C_6F_5)_4]^-$ als Gegenion katalysiert. M. Pérez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 10917–10921.
- [18] Gandon und Mitarbeiter berichteten über eine Gallium(III)-unterstützte Transferhydrierung von Alkenen mit Cyclohexa-1,4-dien als Wasserstoffersatz. Der Mechanismus und die Rolle des Hauptgruppenmetalls müssen allerdings noch aufgeklärt werden: B. Michelet, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14488–14492.
- [19] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196–8199.
- [20] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036.
- [21] Für pK_a -Werte protonierter Arene siehe: R. More O'Ferrall in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Bd. 44 (Hrsg.: J. P. Richard), Academic Press, Oxford, **2010**, S. 19–122.
- [22] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092.
- [23] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328–3335.
- [24] Transferhydrierungen mit Amminboran oder Amin-Boran-Addukten: a) N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 84–89 (Aufsatz); b) X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058–2062; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2102–2106 (Iminreduktion).
- [25] Aktueller Aufsatz zur Transferhydrierung mit Hantzsch-Estern und verwandten Hydridquellen: C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498–2518.